

---

# Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium für photovoltaische Anwendungen

---

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation von Dipl.-Phys. Andreas Decker aus Vechta  
Dezember 2012 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich  
Material- und Geowissenschaften  
Fachgebiet Oberflächenforschung

Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium für photovoltaische Anwendungen

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Phys. Andreas Decker aus Vechta

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Heinz von Seggern

Tag der Einreichung: 02. Oktober 2012

Tag der Prüfung: 14. Dezember 2012

Darmstadt — D 17

---


# Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 14. Dezember 2012

---

(Andreas Decker)



---

*A truly wise man has always more questions than answers.* – Wilson Wilson jr.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>I. Theorie und Experiment</b>	<b>7</b>
<b>1. Materialien</b>	<b>8</b>
1.1. Halbleiter . . . . .	8
1.2. Konzept der Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium . . . . .	13
<b>2. Probenpräparation</b>	<b>16</b>
2.1. Substratpräparation . . . . .	16
2.2. Präparation dünner Schichten . . . . .	17
2.3. Probengeometrie . . . . .	19
<b>3. Charakterisierungsmethoden</b>	<b>21</b>
3.1. Photoelektronen-Spektroskopie . . . . .	21
3.2. Rasterkraftmikroskopie . . . . .	33
3.3. Optische Spektroskopie . . . . .	35
3.4. Raman-Spektroskopie . . . . .	37
3.5. IV-Kennlinien . . . . .	41
3.6. Quanteneffizienz . . . . .	42
3.7. Weitere Messmethoden . . . . .	45
3.8. Weitere Messmethoden der Projektpartner . . . . .	47
<b>II. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>51</b>
<b>4. Substrate</b>	<b>52</b>
4.1. Silizium . . . . .	52
4.2. Glas . . . . .	58
4.3. Mit TCO beschichtetes Glas . . . . .	58
<b>5. Farbstoffe</b>	<b>59</b>
5.1. Cl <sub>4</sub> MePTCDI . . . . .	59
5.2. Cl <sub>4</sub> AllylPTCDI . . . . .	63
5.3. PA-PTCDI . . . . .	65
5.4. PP-PTCDI . . . . .	72
5.5. F <sub>4</sub> ZnPc . . . . .	75
<b>6. Grenzflächenuntersuchungen</b>	<b>77</b>
6.1. Grenzfläche Si(111):H / Cl <sub>4</sub> MePTCDI . . . . .	77
6.2. Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI . . . . .	81
6.3. Grenzfläche Si(111):H / PP-PTCDI . . . . .	86
6.4. Abschlussbetrachtung . . . . .	89

<b>7. Mikrokristallines Silizium</b>	<b>90</b>
7.1. Schichtdicke & Ratenbestimmung . . . . .	90
7.2. Strukturuntersuchungen . . . . .	91
7.3. Untersuchungen mit Photoelektronen-Spektroskopie . . . . .	95
7.4. Elektronische Eigenschaften . . . . .	98
<b>8. Silizium-Farbstoff-Komposite</b>	<b>99</b>
8.1. Komposite aus $\mu\text{c-Si:H}$ und PA-PTCDI . . . . .	99
8.2. Komposite aus $\mu\text{c-Si:H}$ und $\text{F}_4\text{ZnPc}$ . . . . .	103
8.3. Probenqualität . . . . .	107
<b>9. Bauteile</b>	<b>108</b>
9.1. $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf verschiedenen TCOs . . . . .	108
9.2. $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf AZO . . . . .	109
9.3. Kompositsolarzellen aus $\mu\text{c-Si:H}$ und PA-PTCDI auf AZO . . . . .	117
9.4. Kompositsolarzellen aus $\mu\text{c-Si:H}$ und $\text{F}_4\text{ZnPc}$ auf AZO . . . . .	122
9.5. Vergleich der Kompositsolarzellen . . . . .	126
9.6. Fehlerbetrachtung . . . . .	129
<b>Zusammenfassung</b>	<b>132</b>
<b>Anhang</b>	<b>137</b>
<b>A. Theoretische Analysen der Projektpartner</b>	<b>138</b>
A.1. Silizium . . . . .	138
A.2. PA-PTCDI . . . . .	138
A.3. Grenzfläche $\text{Si}(111)\text{:H}$ / PA-PTCDI . . . . .	139
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>141</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>142</b>
<b>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge</b>	<b>150</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>151</b>
<b>Danksagung</b>	<b>152</b>

---

# Einleitung

Die Erneuerbaren Energien gewinnen stetig an Bedeutung. So wurden 2011 in der Bundesrepublik Deutschland bereits 20 % des Strombedarfs aus regenerativen Quellen erzeugt [1]. Damit wurde das zu Beginn dieser Arbeit im Jahr 2008 geltende politische Ziel, den Anteil erneuerbarer Energien an der Stromversorgung bis 2020 auf ebenjenen Wert zu steigern [2], bereits deutlich früher erreicht. Inzwischen ist die Vorgabe mit 35 % noch einmal angehoben worden [3].

In Deutschland werden die Erneuerbaren Energien seit nahezu einem Jahrzehnt von der Windenergie dominiert, bei den relativen Zuwachsraten liegt jedoch die Photovoltaik klar vorne, die 2011 3,1 % (2010: 1,9 %) des gesamten Strombedarfs deckte [1] und damit allmählich von einem Nischenprodukt zu einem ernstzunehmenden Bestandteil des Strommixes wird. Ermöglicht wird die rasante Entwicklung einerseits durch eine massive Förderung seitens der Politik. Andererseits setzt sich in breiten Teilen der Gesellschaft und der Wirtschaft zunehmend die Einsicht durch, dass mit den begrenzten Ressourcen der fossilen Energieträger und den nicht komplett beherrschbaren Risiken der Nukleartechnologie eine sichere und bezahlbare Stromversorgung langfristig nicht möglich ist. Nicht zuletzt spielen auch lokale und globale ökologische Überlegungen eine Rolle dabei, dass die Stromversorgung hierzulande seit einigen Jahren vermehrt auf die verschiedenen regenerative Energien umgestellt wird.

Die Photovoltaik besitzt unter den Erneuerbaren Energien unstrittig das größte Potential, weil die jährlich auf der Erde eintreffende Energie der Sonnenstrahlung mit  $1,5 \times 10^{18}$  kWh den Weltenergiebedarf von  $1,4 \times 10^{14}$  kWh [4] um einen Faktor 10 000 übersteigt. Trotz intensiver Forschung ist sie jedoch bisher die teuerste ernstzunehmende erneuerbare Energie. Allerdings verläuft die Lernkurve sehr steil [5], sodass damit zu rechnen ist, dass der Strom „vom Dach“ schon in naher Zukunft günstiger als der Strom „aus der Steckdose“ sein wird.

Der Wirkungsgrad kommerziell erhältlicher Solarmodule bewegt sich zumeist unterhalb von 20 %, was größtenteils auf physikalische Grenzen in der photovoltaischen Energiewandlung zurückzuführen ist [6]. Durch intensive Forschung konnten immer wieder Fortschritte in Richtung dieser Grenzen erzielt werden [7], jedoch bleiben wesentliche Aufgaben bestehen, um der Photovoltaik zum endgültigen Durchbruch zu verhelfen.

Herkömmliche Solarzellen bestehen zumeist aus Silizium-Wafern, deren Herstellung energieintensiv und damit teuer ist. Dünnschichtsilizium wird ebenfalls zu Solarzellen verarbeitet und reduziert den Materialverbrauch auf ungefähr 1 %, allerdings zulasten eines deutlich reduzierten Wirkungsgrades. Mit einem neuartigen Konzept wird in der vorliegenden Arbeit versucht, die Effizienz von Solarzellen aus Dünnschichtsilizium zu steigern, indem Farbstoffmoleküle in das Silizium eingebaut werden. Diese Farbstoffe sind organische Halbleiter, welche im Vergleich zu Silizium sehr hohe Absorptionskoeffizienten besitzen, allerdings auch deutlich schlechtere elektronische Eigenschaften aufweisen. In einem Kompositmaterial aus mikrokristallinem Dünnschichtsilizium und Farbstoffen könnten die positiven Eigenschaften der beiden Materialien miteinander verbunden werden, um effizientere Solarzellen herstellen zu können, die darüber hinaus das Potential haben, günstiger als Silizium-Solarzellen zu werden. Dieses Konzept kann als „Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium für photovoltaische Anwendungen“ bezeichnet werden, was eine gute Zusammenfassung des Zieles der vorliegenden Arbeit darstellt.

In zuvor am Fachgebiet Oberflächenforschung der TU Darmstadt durchgeführten Untersuchungen [8, 9] wurden bereits Farbstoffe ausfindig gemacht, deren elektronische Anpassung an Silizium

---

einen Transfer von photogenerierten Ladungen ermöglichen könnte. Desweiteren wurde eine Präparationsanlage zur Herstellung von Silizium-Farbstoff-Kompositen aufgebaut und in Betrieb genommen. Untersuchungen der Komposite [8, 9] zeigten vielversprechende Ergebnisse wie beispielsweise das Löschverhalten der Fluoreszenz des Farbstoffes im Komposit und eine (schwache) Erhöhung der Photoleitung. Es konnte jedoch kein direkter Nachweis für die Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium erbracht werden. Außerdem wiesen nur sehr wenige der hergestellten Bauteile keine Kurzschlüsse auf, sodass an diesen Strukturen kein Nachweis für das Funktionsprinzip gelang.

Zur weiteren Untersuchung des Konzeptes wurde im Rahmen der BMBF-Förderinitiative „Organische Photovoltaik (OPV)“ das Verbundprojekt „Organisch/anorganische Hybridstrukturen für potentielle Hochleistungszellen (OPV-Hybride)“ genehmigt. Das Projekt war in drei Teilprojekte untergliedert, wovon sich eines mit der Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium beschäftigte. In dieses Teilprojekt waren fünf Institute mit unterschiedlicher Expertise eingebunden: Neue Farbstoffe wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg synthetisiert und nach einer ersten Charakterisierung aufgereinigt an das Fachgebiet Oberflächenforschung der TU Darmstadt versandt. Hier wurden Dünnschichtproben aus Silizium und Farbstoffen hergestellt und weiter charakterisiert. Diese Proben wurden anschließend für weitere Untersuchungen an das Institut für Physik der Universität Oldenburg und an das Helmholtz-Zentrum Berlin geschickt. Unterstützt wurden die experimentellen Arbeiten durch Rechnungen aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Erlangen-Nürnberg.

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit war vergleichsweise weit gefasst: Zunächst sollten die neuen Farbstoffe in Grenzflächenexperimenten auf ihre elektronische Anpassung an Silizium untersucht werden. Dazu musste einerseits eine sehr saubere Silizium-Oberfläche präpariert werden. Andererseits mussten die Moleküle zuvor umfassend charakterisiert werden. Desweiteren sollten Komposite aus mikrokristallinem Silizium und Farbstoffen hergestellt und sowohl vor Ort als auch von den Projektpartnern charakterisiert werden. Diese Komposite sollten anschließend in optoelektronischen Bauteilen zum Einsatz kommen, um das Prinzip der Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium experimentell nachweisen zu können. Diese Arbeit umfasst somit die gesamte Kette von Grundlagenuntersuchungen bis hin zu Bauteilen und steht an der Schnittstelle zwischen Molekülsynthese, theoretischen Berechnungen und experimenteller Analyse.

Die Arbeit ist in zwei Teile untergliedert. Der erste Teil enthält die einführenden Informationen, die zum Verständnis der Ergebnisse nötig sind. Er beginnt mit der Vorstellung der verwendeten Materialien und der näheren Erläuterung des Konzeptes der Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium (Kapitel 1). Anschließend werden die Vorgehensweise bei der Probenpräparation (Kapitel 2) und die eingesetzten Charakterisierungsmethoden (Kapitel 3) erläutert.

Der zweite Teil der Arbeit fasst die Erkenntnisse aus den Untersuchungen zusammen. Die Messungen an den Proben werden dargestellt und beschrieben, anschließend daran folgt jeweils die Diskussion der Ergebnisse. Auf diese Weise werden die verwendeten Substrate (Kapitel 4), die charakterisierten Farbstoffe (Kapitel 5), die durchgeführten Grenzflächenexperimente (Kapitel 6), die Untersuchungen an mikrokristallinem Silizium (Kapitel 7), die Silizium-Farbstoff-Komposite (Kapitel 8) und die optoelektronischen Bauteile (Kapitel 9) vorgestellt.



---

# **Teil I.**

# **Theorie und Experiment**

---

# 1 Materialien

In diesem Kapitel werden zunächst die in dieser Arbeit verwendeten Materialien vorgestellt. Anschließend wird das Konzept der Farbstoffsensibilisierung von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen beschrieben.

Zuvor soll noch kurz angemerkt werden, dass in dieser Arbeit hauptsächlich SI-Einheiten oder davon abgeleitete Einheiten benutzt werden. In einigen Bereichen hat sich jedoch bis heute die Verwendung von anderen Einheiten behauptet bzw. der Gebrauch von SI-Einheiten wäre aufgrund der Dimension der zugehörigen Zahlenwerte unpraktisch. In Tabelle 1.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Nicht-SI-Einheiten zusammen mit ihrer Umrechnung in SI-Einheiten aufgeführt.

**Tabelle 1.1.:** Verwendete Nicht-SI-Einheiten und ihre Umrechnung in SI-Einheiten.

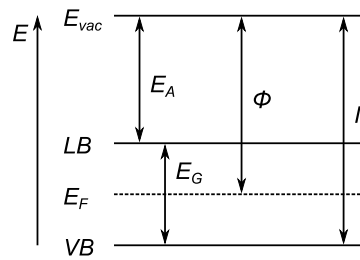
Messgröße	Einheit	Umrechnung
Energie	Elektronvolt	$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Energie	Wellenzahl <sup>a</sup>	$1 \text{ cm}^{-1} = 0,124 \text{ meV} = 1,99 \times 10^{-23} \text{ J}$
Wirkungsquerschnitt	Megabarn	$1 \text{ MB} = 10^{-28} \text{ m}^2$
Druck	Millibar	$1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$
Gasfluss	Standardkubikzentimeter	$1 \text{ sccm} = 7,45 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$

<sup>a</sup> Eigentlich handelt es sich bei der Wellenzahl lediglich um die inverse Wellenlänge  $\lambda$ . Aufgrund der Beziehung  $E = \frac{hc}{\lambda}$ , in der  $h$  und  $c$  Naturkonstanten sind, ist eine Umrechnung jedoch üblich.

## 1.1 Halbleiter

Kernbestandteil von Solarzellen sind Halbleiter, mit denen sich die Stromerzeugung durch Sonnenlicht technisch umsetzen lässt. Halbleiter zeichnen sich dadurch aus, dass ihre elektrische Leitfähigkeit deutlich niedriger als diejenige von Metallen, aber deutlich höher als diejenige von Isolatoren ist. Physikalisch lässt sich diese Eigenschaft durch das Bändermodell erklären: Die Elektronen in einem Festkörper wechselwirken über viele Atomabstände hinweg miteinander, sodass die diskreten Zustände der einzelnen Atome zu kontinuierlichen Bändern aufgeweitet werden und die Elektronen delokalisiert sind. Am absoluten Nullpunkt nehmen die Elektronen die niedrigstmöglichen Zustände ein. Das höchste besetzte Band wird Valenzband genannt, das niedrigste unbesetzte Band Leitungsband. Die Fermienergie, die den höchsten besetzten Zustand vom niedrigsten unbesetzten Zustand trennt, befindet sich zwischen diesen beiden Bändern. Mit steigender Temperatur erhalten die Elektronen vermehrt genügend Energie, um höherenergetische Zustände zu besetzen, also vom Valenzins Leitungsband zu wechseln. Bei Raumtemperatur befinden sich daher auch im Leitungsband Elektronen und im Valenzband Löcher. Die Fermi-Dirac-Statistik beschreibt dieses Verhalten quantitativ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Elektronen im Leitungsband und die Löcher im Valenzband besetzen nur einen geringen Teil der möglichen Zustände und besitzen daher eine erhöhte Beweglichkeit, sie sind also durch die Entstehung der Bänder delokalisiert und können so zum Stromtransport im Halbleiter beitragen. Damit verleihen sie dem Halbleiter seine Leitfähigkeit. Da die Anzahl der zur Verfügung stehenden freien Ladungsträger bei gegebener Temperatur auch von der Größe des energetischen Abstandes zwischen



**Abbildung 1.1.:** Elektronische Kenngrößen eines Halbleiters.

Valenzbandmaximum  $VB$  und Leitungsbandminimum  $LB$ <sup>1</sup>, der sogenannten Band- oder auch Energie-lücke  $E_G$  abhängt, besitzen Materialien mit kleinerer Bandlücke tendenziell eine höhere Leitfähigkeit.

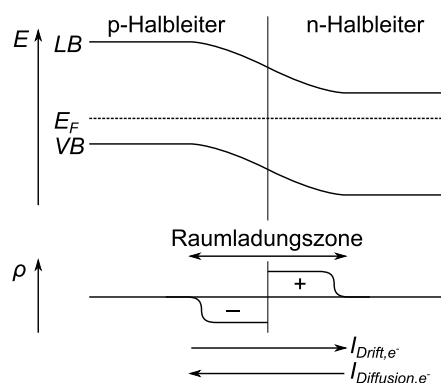
In Abbildung 1.1 sind die elektronischen Kenngrößen eines Halbleiters dargestellt. Prinzipiell gibt es für diese Größen zwei Bezugspunkte, einerseits die Vakuumenergie  $E_{vac}$  und andererseits die Fermienergie  $E_F$ . Ein Elektron, welches eine Energie oberhalb von  $E_{vac}$  besitzt, ist nicht mehr an den Festkörper gebunden und kann folglich ins Vakuum entweichen. Ein Elektron, welches einen Zustand bei  $E_F$  oder darüber besetzt, ist innerhalb des Festkörpers ungebunden, daher wird der Fermienergie die Bindungsenergie 0 zugewiesen. Die Austrittsarbeit  $\phi$  der Probe gibt an, welche Energie aufgebracht werden muss, um ein Elektron von der Fermienergie aus dem Festkörper hinaus ins Vakuum zu befördern. Der energetische Abstand zwischen der Vakuumenergie und dem Valenzbandmaximum wird als Ionisationspotential  $I$  bezeichnet. Die Elektronenaffinität  $E_A$  schließlich gibt den energetischen Abstand zwischen der Leitungsbandkante und der Vakuumenergie an.

Halbleitern wird durch Dotieren, dem gezielten Verunreinigen mit Fremdatomen, eine erhöhte Leitfähigkeit verliehen. Die Dotieratome bewirken zusätzliche Zustände innerhalb der Bandlücke, die sich nahe der Bandkanten befinden. Eine thermische Anregung von Elektronen aus diesen Zuständen heraus (n-Dotierung) oder in diese Zustände hinein (p-Dotierung) in das benachbarte Band ist deutlich wahrscheinlicher als über die gesamte Bandlücke hinweg. Einhergehend damit verschiebt sich die Fermienergie, die sich für intrinsische Halbleiter in der Nähe der Bandlückenmitte befindet, zwischen das Dotierniveau und die benachbarte Bandkante.

Werden ein p- und ein n-dotierter Halbleiter in Kontakt gebracht, so entsteht aufgrund der unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen in den elektronischen Bändern ein Diffusionsstrom, der eine Angleichung der unterschiedlichen Fermi-niveaus anstrebt. Dadurch werden in der Nähe des Kontaktes im n-dotierten Halbleiter Elektronen von ihren ortsfesten Atomrümpfen entfernt und es baut sich ein elektrisches Feld auf. Der betroffene Bereich wird daher auch Verarmungs- oder Raumladungszone genannt. Das elektrische Feld führt zu einem Driftstrom in umgekehrter Richtung, welcher ansteigt, bis ein dynamisches Gleichgewicht erreicht ist. In Abbildung 1.2 ist ein qualitatives Schema eines solchen pn-Kontaktes dargestellt. Ein pn-Kontakt hat eine gleichrichtende Wirkung und ist das Herzstück einer Solarzelle.

Der Energieeintrag in einen Halbleiter kann nicht nur über thermische Anregung, sondern wie bei der Solarzelle auch durch elektromagnetische Strahlung erfolgen. Wird Licht im sichtbaren und nahen infraroten Bereich von einem Halbleiter absorbiert, so können Elektronen ebenfalls vom Valenz- ins Leitungsband angeregt werden. Dies wird als innerer photoelektrischer Effekt bezeichnet und begründet das Prinzip von Solarzellen. Durch die Bestrahlung wird zusätzlich zur intrinsischen Leitfähigkeit des Halbleiters eine Photoleitfähigkeit induziert. Zum photovoltaischen Effekt kommt es, wenn die photogenerierten Elektron-Loch-Paare in der Raumladungszone getrennt werden.

<sup>1</sup> Oftmals werden die Begriffe Valenzband und Leitungsband synonym für Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum verwendet.



**Abbildung 1.2.:** Qualitative Beschreibung eines pn-Kontaktes im thermischen Gleichgewicht.

Halbleiter können chemisch in drei Kategorien eingeteilt werden: Elementhalbleiter wie beispielsweise Silizium und Germanium, Verbindungshalbleiter wie beispielsweise Cadmiumtellurid und Galliumarsenid, und organische Halbleiter wie beispielsweise Phthalocyanin- und Perylen-Derivate. Organische Halbleiter besitzen gegenüber anorganischen Halbleitern generell schlechtere elektronische Eigenschaften und sind hierin eher vergleichbar mit anorganischen Isolatoren. Da oftmals jedoch nur sehr dünne Schichten organischer Halbleiter benötigt werden, sind ihre elektronischen Eigenschaften meistens ausreichend. Außerdem zeichnen sich organischen Halbleiter dadurch aus, dass sie deutlich größere Absorptionskoeffizienten als anorganische Halbleiter besitzen. Desweiteren können sie potentiell deutlich günstiger hergestellt und einfacher auf flexiblen Substraten abgeschieden werden. Nicht zuletzt bieten organische Halbleiter ein umfangreicheres Forschungsfeld als die bislang schon deutlich intensiver untersuchten anorganischen Halbleiter, da durch kleine Änderungen an diesen komplexen Strukturen große Änderungen in ihren Eigenschaften erzielt werden können, die neue Möglichkeiten in der Anwendung eröffnen.

Im Folgenden werden nun kurz die Eigenschaften der verwendeten Halbleiter aufgeführt: Einerseits der anorganische Halbleiter Silizium und andererseits organische Halbleiter im Allgemeinen mit dem Schwerpunkt auf den in dieser Arbeit verwendeten Klassen organischer Halbleiter.

### 1.1.1 Silizium

In der Erdkruste ist Silizium mit einem Anteil von mehr als 25 % das zweithäufigste Element nach Sauerstoff. Kristallines Silizium wird seit Jahrzehnten von der Halbleiterindustrie zu Wafern und anschließend zu vielfältigen Bauteilen verarbeitet und ist daher ausgezeichnet erforscht. In Tabelle 1.2 sind einige wichtige physikalische Kenngrößen von kristallinem Silizium aufgelistet.

Kristallines Silizium ist ein indirekter Halbleiter, der im Gegensatz zu direkten Halbleitern einen geringen Absorptionskoeffizienten besitzt, sodass kristalline Silizium-Solarzellen vergleichsweise dick sein müssen, um die einfallende Strahlung ausnutzen zu können. Indirekte Halbleitern bringen jedoch den Vorteil der relativ langen Lebensdauer von angeregten Ladungsträgern mit sich, da bei der strahlenden Rekombination ein zusätzliches Phonon beteiligt sein muss. Solarzellen aus kristallinem Silizium werden seit mehr als einem halben Jahrhundert hergestellt [11] und dominieren nach wie vor den Weltmarkt.

Silizium kann mit verschiedenen Verfahren auch in dünnen Schichten hergestellt werden, was den Materialverbrauch um mehrere Größenordnungen reduziert. Zumeist wird bei der Herstellung dünner Siliziumschichten Wasserstoff zugegeben, sodass hydriertes Silizium (Si:H) entsteht. Der Wasserstoff dient dabei zur Passivierung von nicht abgesättigten Bindungen, welche vermehrt mit fehlender Fernordnung in dünnen Schichten entstehen. Dünnschichtsilizium ist im Gegensatz zu Wafern nicht

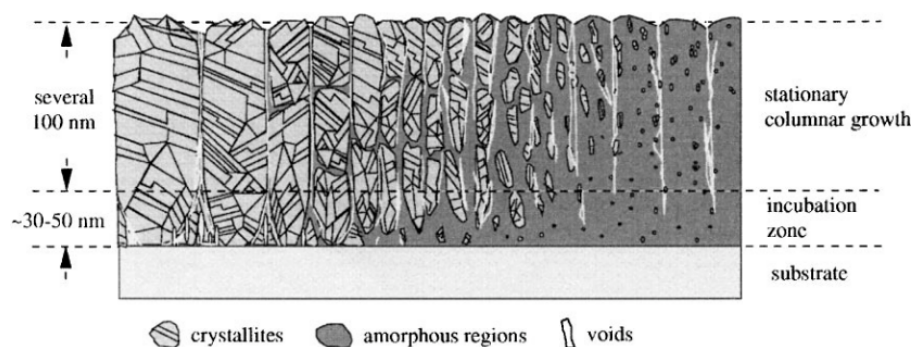
**Tabelle 1.2.:** Wichtige physikalische Kenngrößen von kristallinem Silizium bei Raumtemperatur, entnommen aus [10].

Atomgewicht / unit	28,09
Struktur	Diamant
Gitterkonstante / nm	0,357
Dichte / $\text{g cm}^{-3}$	2,329
Schmelzpunkt / $^{\circ}\text{C}$	1414
Atomdichte / $10^{22} \text{ cm}^{-3}$	5,02
Elektronenaffinität / eV	4,05
Bandlücke (indirekt) / eV	1,12
Ionisationspotential / eV	5,17
Dielektrizitätszahl	11,9
Beweglichkeit / $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
Elektronen	1450
Löcher	500

mehr einkristallin. Neben amorphem hydrierten Silizium (a-Si:H) existieren auch Phasen mit kristallinen Anteilen, die je nach Kristallitgröße nanokristallin (nc), mikrokristallin ( $\mu\text{c}$ ) oder polykristallin (pc) genannt werden [12]. Durch die Phasenänderung ergeben sich Abweichungen bei den meisten physikalischen Kenngrößen aus Tabelle 1.2. Neben dem Wegfall der langreichweitigen Symmetrieeigenschaften und einhergehend damit variablen Bindungslängen und -winkeln sowie einer geringeren Dichte bzw. Atomdichte betrifft dies auch die elektronischen Parameter. Amorphes Silizium beispielsweise weist eine direkte Energielücke von ungefähr 1,75 eV auf [13], während sich die indirekte Bandlücke von mikrokristallinem Silizium mit ungefähr 1,1 eV kaum gegenüber derjenigen von einkristallinem Silizium ändert [14].

Das in dieser Arbeit verwendete mikrokristalline hydrierte Silizium ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) besteht aus einem Phasengemisch von Kristalliten, Korngrenzen und amorphen Anteilen. Das gängige Modell in der Literatur geht davon aus, dass sich beim Wachstum von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten zunächst eine weitgehend amorphe Inkubationsschicht mit einer Dicke von 30 – 50 nm bildet, auf der dann die Kristallisation vermehrt einsetzt und zu kolumnarem Wachstum führt [8, 15, 16]. Zusätzlich können beim Wachstum Hohlräume, sogenannte voids, entstehen. Als Vorzugsrichtung für das Kristallitwachstum wird oft (220) genannt [17–19]. Das Modell für das Wachstum von  $\mu\text{c-Si:H}$  ist in Abbildung 1.3 gezeigt.

Durch eine erhöhte Dichte von lokalisierten Zuständen in der Energielücke von Dünnschichtsilizium aufgrund von Defekten ist eine deutlich höhere Dotierkonzentration als in kristallinem Silizium erforderlich [20]. Dies erhöht die Rekombinationsraten so stark, dass das in diesen Schichten absor-



**Abbildung 1.3.:** Wachstum von  $\mu\text{c-Si:H}$ , Bild entnommen aus [15].

bierte Licht für die photovoltaische Energiewandlung verloren ist. Solarzellen aus  $\mu\text{c-Si:H}$  werden daher anders als Solarzellen aus kristallinem Silizium nicht aus pn-Kontakten aufgebaut, sondern besitzen eine pin-Struktur, bei der eine intrinsische Schicht (i) zwischen die dotierten Schichten eingebettet wird. Für die dotierten Schichten wird eine möglichst hohe Dotierdichte bei geringer Dicke angestrebt, während die intrinsische Schicht von möglichst hoher elektronischer Qualität sein sollte, sodass die Rekombinationsrate möglichst niedrig ist.

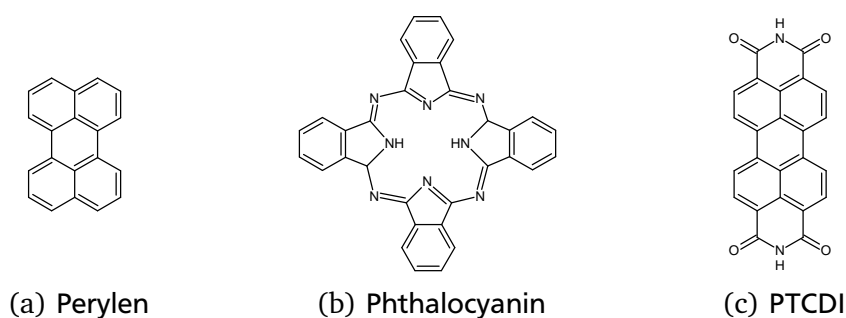
### 1.1.2 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter werden in die zwei Klassen *kleine Moleküle* und *Polymere* unterteilt, wobei kleine Moleküle tendenziell eine kleinere molare Masse als Polymere besitzen. Die halbleitenden Eigenschaften werden durch konjugierte  $\pi$ -Bindungen hervorgerufen, die für eine Delokalisierung von Ladungsträgern innerhalb eines Moleküles oder eines Polymers sorgen. Bei kleinen Molekülen befinden sich diese auf aromatischen Systemen, bei Polymeren auf langen Kohlenstoffketten.

In Festkörpern aus organischen Halbleitern findet der Ladungstransport zwischen benachbarten Molekülen oder Polymeren meist durch Hüpfprozesse statt, deren Wahrscheinlichkeit stark mit steigendem Abstand der beteiligten Orbitale zueinander sinkt und somit die Leitfähigkeit des Festkörpers begrenzt. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern bilden sich daher keine elektronischen Bänder aus und die Elektronen sind nicht im Festkörper delokalisiert. Die Zustände in der Nähe der Fermienergie werden folglich nicht Valenz- und Leitungsband genannt, sondern HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) und LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Die elektronischen Eigenschaften sind im Wesentlichen durch molekulare Eigenschaften bestimmt, da die Wechselwirkung der Moleküle untereinander aufgrund eines geringen Überlapps der Orbitale nur sehr schwach ist. Im Gegensatz dazu ist in anorganischen Festkörpern die Wechselwirkung der Atome untereinander deutlich stärker, sodass elektronische Kenngrößen wie beispielsweise die Bandlücke nicht nur von den Atom-eigenschaften, sondern auch von den Struktureigenschaften des Festkörpers abhängen. Durch die unterschiedlich starke Wechselwirkung kann auch die deutlich geringere Breite der Molekülorbitale gegenüber den elektronischen Bändern im anorganischen Festkörper erklärt werden.

In dieser Arbeit wurden als organische Halbleiter ausschließlich kleine Moleküle verwendet, welche aus den Klassen der *Perylen-* und *Phthalocyanin-Derivate*<sup>2</sup> stammen. Sowohl Perylen als auch Phthalocyanin sind planare Moleküle, die aufgrund ihrer Struktur in der festen Phase stark zur Ausbildung von Kristalliten neigen. Ihnen ist gemeinsam, dass sie intensive Farben besitzen und daher abseits der organischen Elektronik bereits seit längerem technische Anwendung als Pigmente finden. Ihre Strukturformeln sind in den Abbildungen 1.4(a) und 1.4(b) dargestellt.

<sup>2</sup> Oftmals ist anstelle von Perylen- und Phthalocyanin-Derivaten lediglich von Perylenen und Phthalocyaninen die Rede, wenn die ganze Klasse gemeint ist.



**Abbildung 1.4.:** Beispiele für organische kleine Moleküle.

---

Perylen kann durch Carbonsäuren zu PTCD A (perylene-tetracarboxylic acid dianhydride) und durch Imide zu PTCDI (perylene-tetracarboxylic acid diimide) weiterentwickelt werden. PTCDI stellt das Grundgerüst der Perylene dar, die in dieser Arbeit verwendet wurden und ist in Abbildung 1.4(c) dargestellt. Durch Substitution der Wasserstoffatome an den Bucht-Position und an den Stickstoffatomen können PTCDI-Derivate geschaffen werden. Die Substituenten an den Bucht-Positionen bewirken vor allem eine Veränderung von Austrittsarbeit und Elektronenaffinität und in geringem Maße auch eine Veränderung der Energielücke. Desweiteren können sie den Perylenkern des Moleküls verdrehen, sodass die Ausbildung von Kristalliten erschwert werden sollte. Die Substituenten an den Imid-Positionen können hauptsächlich die Oberflächenadsorptionseigenschaften der Moleküle verändern und die Löslichkeit beeinflussen.

Phthalocyanin kann ebenfalls auf zwei Arten verändert werden. Einerseits kann das zentrale Wassermolekül durch die verschiedensten Metallatome ersetzt werden, wodurch sich die optischen Eigenschaften ändern können und die planare Struktur sich etwas wölben kann. Andererseits können die peripheren Wasserstoffatome durch elektronegativer Atome wie beispielsweise Chlor und Fluor oder ganze Restgruppen wie beispielsweise  $\text{CH}_3$  substituiert werden, was die Energielücke nur wenig verändert, tendenziell aber zu einer Veränderung von Austrittsarbeit und Elektronenaffinität führt.

---

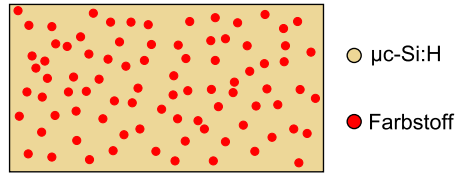
## 1.2 Konzept der Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium

---

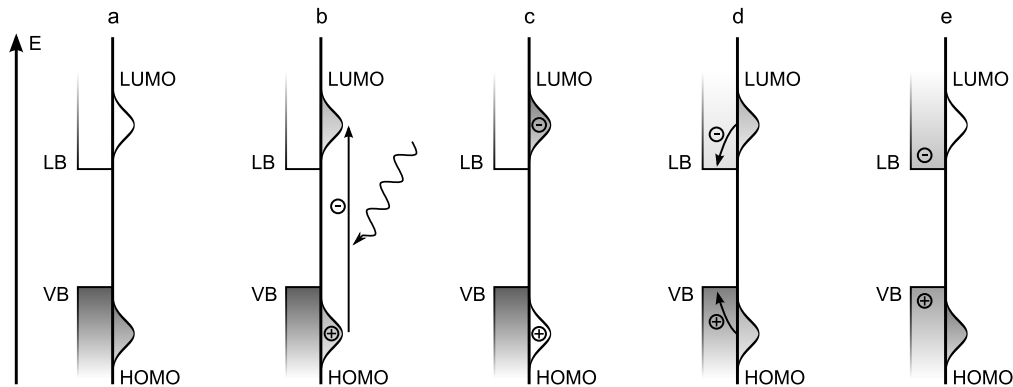
Die Idee der „Verstärkung photoelektrischer Ströme durch optische Sensibilisierung“ wurde bereits 1887 durch James Moser publiziert [21]. In der Folgezeit wurde vergleichsweise wenig auf diesem Gebiet geforscht, erst Anfang der 1990er Jahre rückte die Thematik der Sensibilisierung von anorganischen Materialien mittels organischer Farbstoffe durch die sogenannte Grätzel-Zelle [22] wieder in das Zentrum der Aufmerksamkeit. Das Herzstück dieser Solarzelle besteht aus einer ungefähr  $10\mu\text{m}$  dicken Schicht aus transparentem nanoporösem Titandioxid, auf dessen Oberfläche eine Monolage eines Farbstoffes für die Energiewandlung sorgt.

Das Konzept der Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium [23, 24] versucht sich im Gegensatz dazu an der Weiterentwicklung bereits existierender Solarzellen aus Silizium.  $\mu\text{c-Si:H}$  ist ein sehr „junges“ Material, daraus hergestellte Solarzellen haben jedoch gewisse Vorteile gegenüber der Grätzel-Zelle. So sind die Solarzellen mit Schichtdicken von  $1 - 2\mu\text{m}$  deutlich dünner, sodass weniger Material benötigt wird. Außerdem ergeben sich trotz der lichtinduzierten Degradation durch den Staebler-Wronski-Effekt [25, 26] deutlich bessere Kennwerte bei der Langzeitstabilität. Zwar besitzt  $\mu\text{c-Si:H}$  im Vergleich zu kristallinem Silizium bereits einen vergleichsweise hohen Absorptionskoeffizienten [27, 28], welcher jedoch von organischen Farbstoffen noch um ein Vielfaches übertroffen wird. Die Einlagerung von Farbstoffen in  $\mu\text{c-Si:H}$  sollte daher die Absorption weiter erhöhen, sodass die  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle sowohl effizienter als auch dünner gemacht werden könnte, wodurch sich in beiden Fällen eine Reduzierung der Herstellungskosten erreichen ließe.

In einem Komposit aus Silizium und Farbstoff bleiben idealerweise die physikalischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien wie beispielsweise Absorptionsverhalten und elektrische Leitfähigkeit erhalten. Damit würde dem Farbstoff wegen seines hohen Absorptionskoeffizienten vorrangig die Rolle des Energiewandlers zukommen, während das Silizium aufgrund seiner exzellenten elektronischen Eigenschaften die photogenerierten Ladungsträger vom Farbstoff übernehmen und anschließend zu den Kontakten transportieren würde. Für eine möglichst effektive Energiewandlung sollte der Farbstoff möglichst flächendeckend vorhanden sein. Da seine schlechteren elektronischen Eigenschaften dadurch aber den Stromtransport behindern würden, wäre eine Dispersion kleiner Farbstoffcluster in einer Matrix aus  $\mu\text{c-Si:H}$  zielführender. Dies ist in Abbildung 1.5 schematisch dargestellt. In der Projektion des Farbstoffes auf die Solarzellenoberfläche ist damit eine flächendeckende Farbstoffverteilung und damit einhergehend eine starke Absorption des einfallenden Lichtes gewährleistet,



**Abbildung 1.5.:** Ideales Modell der Kompositstruktur in der Seitenansicht: Der Farbstoff befindet sich in kleinen Clustern fein dispergiert in einer zusammenhängenden  $\mu\text{c-Si:H}$ -Matrix.



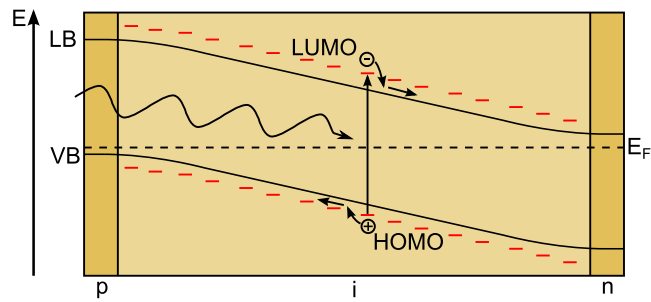
**Abbildung 1.6.:** Ideale elektronische Anpassung der Zustände von Farbstoff und Silizium. Aus dem Grundzustand (a) heraus wird ein Elektron durch ein Photon aus dem HOMO-Zustand angeregt (b). Das so entstehende Exziton aus Elektron im LUMO-Zustand und Loch im HOMO-Zustand (c) erfährt durch die Energiedifferenz zwischen LUMO/HOMO und Leitungsbandminimum/Valenzbandmaximum eine Triebkraft, die zur Injektion der beiden Ladungsträger führt (d). Die im Farbstoff photogenerierten Ladungsträger befinden sich dann im Silizium (e), wo sie zu den Kontakten transportiert werden können.

während die Ladungsträger im mikrokristallinen Silizium gleichzeitig ohne zusätzliche Verluste transportiert werden können.

Ein weiterer Vorteil wäre, dass bei einer geringen Größe der Farbstoffcluster die Grenzfläche zwischen Farbstoff und Silizium vergrößert wird, sodass die Injektion von photogenerierten Ladungsträgern wahrscheinlicher wird. Damit diese Injektion jedoch überhaupt erst möglich wird, müssen die im Farbstoff photogenerierten Ladungsträger eine Triebkraft erfahren. Dies kann erreicht werden, indem das angeregte Elektron im LUMO-Zustand eine höhere Energie besitzt als dies im benachbarten Leitungsband des Siliziums der Fall wäre. Gleiches gilt für das photogenerierte Loch, welches durch einen Transfer vom HOMO-Zustand des Farbstoffes in das Valenzband des Siliziums seine Energie minimiert. Diese ideale elektronische Anpassung der beiden Materialien und der sich daraus ergebende Prozess von photogenerierter Ladungsträgererzeugung und anschließender Injektion ist in Abbildung 1.6 veranschaulicht.

Ein solches Silizium-Farbstoff-Komposit kann anschließend verwendet werden, um die i-Schicht einer pin-Solarzelle aus  $\mu\text{c-Si:H}$  zu ersetzen. Dies ist in Abbildung 1.7 gezeigt. Die p- und n-Schichten des Siliziums enthalten keinen Farbstoff, da sie wie oben bereits erwähnt nicht zum Photostrom beitragen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf das Dotieren des Siliziums verzichtet und der Schwerpunkt auf die Herstellung und Charakterisierung der i-Schichten gelegt. Trotzdem ließen sich hiermit photoaktive Bauteile herstellen, deren Charakterisierung zum Abschluss der Arbeit in Kapitel 9 vorgestellt wird.





**Abbildung 1.7.:** Energie-Diagramm einer  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle mit einem Silizium-Farbstoff-Komposit als Ersatz für die i-Schicht.

In den Silizium-Farbstoff-Kompositen sollte das Silizium aufgrund mehrerer Anforderungen mikrokristallin vorliegen. Diese Phase besitzt, wie bereits oben erwähnt, eine kleinere Bandlücke als  $\text{a-Si:H}$ , was förderlich für die Injektion von photogenerierten Ladungsträgern vom Farbstoff in das Silizium wäre. Außerdem verfügt  $\mu\text{c-Si:H}$  aufgrund der enthaltenen Kristallite über bessere elektronische Eigenschaften als  $\text{a-Si:H}$ . Da in reinem  $\mu\text{c-Si:H}$  die Kristallite von amorphen Phasen und Hohlräumen umgeben sind, steht außerdem genügend Platz für die Einlagerung der organischen Moleküle zur Verfügung.

Die Anforderungen an die verwendeten Moleküle sind relativ hoch. So müssen sie zunächst licht- und langzeitstabil sein, was für Perylene und Phthalocyanine zumeist gegeben ist. Desweiteren sollen die Moleküle im Vakuum sublimierbar sein, was tendenziell mit höherem Molekulargewicht schwieriger wird und daher die Größe der Moleküle limitiert. Außerdem müssen die Moleküle die Silizium-Beschichtung überstehen, welche mit dem HWCVD-Prozess<sup>3</sup> extreme Bedingungen für organische Materialien bietet. Gleichzeitig dürfen sie das Wachstum des Siliziums nicht so stark stören, dass nur noch amorphes Silizium entstehen kann. Schließlich ist eine elektronische Anpassung der energetischen Lagen von HOMO- und LUMO-Zustand an die Bänder des Siliziums nötig, um den in Abbildung 1.6 dargestellten Prozess zu ermöglichen.

Erste Untersuchungen zur Farbstoffsensibilisierung von Silizium wurden von Ulrich Weiler durchgeführt [8] und zeigten vielversprechende Ergebnisse. So konnten Komposite aus mikrokristallinem Silizium und Zinkphthalocyanin ( $\text{ZnPc}$ ) hergestellt werden. Bei einigen Kompositen wurde die im Farbstoff vorhandene Fluoreszenz ausgelöscht, was als Hinweis auf eine Injektion von photogenerierten Ladungsträgern gewertet wurde. Außerdem wurde nachgewiesen, dass  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  und  $\text{F}_8\text{ZnPc}$  aufgrund ihrer elektronischen Anpassung vielversprechende Moleküle für die Farbstoffsensibilisierung von Silizium sind. Diese Ergebnisse wurden in einer weiteren Arbeit von Maxime Monnoyer aufgegriffen [9]. Hier wurden Komposite aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und  $\text{F}_8\text{ZnPc}$  hergestellt. Die anschließenden optoelektronischen Untersuchungen an Bauteilen zeigten häufig Kurzschlüsse, die einerseits auf zu dünne Schichten und andererseits auf den verwendeten Rückkontakt aus Gold zurückgeführt wurden. In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl neue Moleküle auf ihre Eignung zur Farbstoffsensibilisierung von  $\mu\text{c-Si:H}$  untersucht als auch das bereits zuvor als prinzipiell für tauglich befundene  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  verwendet.

<sup>3</sup> Siehe Kapitel 2.2.2.

---

## 2 Probenpräparation

In diesem Kapitel wird zunächst die Präparation von Substraten vorgestellt. Dabei wird insbesondere die nasschemische Entfernung des nativen Oxids und anschließende Wasserstoffterminierung von Si(111)-Wafern beschrieben. Außerdem werden die Verfahren für die Herstellung dünner Schichten und das dafür verwendete Equipment näher vorgestellt. Zum Abschluss wird die Probengeometrie für die Komposite dargestellt.

---

### 2.1 Substratpräparation

---

Dünne Schichten werden meist nicht freischwebend hergestellt sondern bedürfen eines Substrates, auf dem sie abgeschieden werden können. Die hier verwendeten Substrate wurden für vakuum-basierte Beschichtungsprozesse zunächst mit Stickstoff abgeblasen. Danach wurden sie mindestens 5 Minuten im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt und anschließend wieder mit Stickstoff abgeblasen. Schließlich wurden die Substrate auf einer Substrathalterung befestigt und dann möglichst schnell ins Ultrahochvakuum (UHV) eingeschleust, um die Rekontamination der Substratoberfläche durch Bestandteile der Umgebungsluft zu verringern. Für Beschichtungen auf geheizten Substraten wurden die Proben im Vakuum mindestens eine Stunde lang vorgeheizt, um die geforderte Substrattemperatur zu erreichen und stabil halten zu können.

Einen Sonderfall stellen wasserstoffterminierte Si(111)-Wafer dar, die für Grenzflächenexperimente verwendet wurden. Si(111):H wird bereits seit mehr als zwei Jahrzehnten untersucht und stellt daher ein gut bekanntes Modellsystem dar [29, 30]. Seine Vorzüge sind vielfältig: Durch die Wasserstoffterminierung wird eine Rekonstruktion der dangling bonds an der Oberfläche verhindert, sodass kein Fermilevel-Pinning zu erwarten ist [31]. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn Ladungstransferprozesse über eine Grenzfläche hinweg untersucht werden sollen. Außerdem unterstützt eine glatte passivierte Oberfläche das Wachstum von geordneten organischen Schichten [32]. Weiterhin ändert sich die chemische Umgebung für die organischen Moleküle im Vergleich zu  $\mu\text{c-Si:H}$  kaum, und auch die Bandlücke ist nahezu identisch [28]. Insgesamt ist die Si(111):H-Oberfläche damit sehr nah an den Bedingungen, die  $\mu\text{c-Si:H}$  dem Farbstoff an der Grenzfläche bietet, und kann daher für Grenzflächenuntersuchungen verwendet werden.

Eine Siliziumoberfläche oxidiert an Luft vergleichsweise schnell [33], die Dicke der Oxidschicht ist jedoch nach wenigen Nanometern gesättigt. Wird das native Oxid eines Si(111)-Substrates mit Flusssäure (HF) entfernt, so bleibt eine raue Oberfläche zurück, bei der Verwendung von Ammoniumfluorid ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) hingegen kann eine atomar glatte Oberfläche erzeugt werden [29, 30]. Der Ätzmechanismus ist sowohl für HF [34] als auch  $\text{NH}_4\text{F}$  [35] größtenteils verstanden. Grundsätzlich kann der Ätzmechanismus sowohl für n- als auch für p-dotiertes Silizium angewandt werden, allerdings wird bei letzterem meist das Fermilevel gepinnt [36], sodass an der Grenzfläche eine Bandverbiegung entsteht. Daher wurden in dieser Arbeit Wafer aus n-dotiertem Silizium verwendet.

Um das Oxid zu entfernen und die Siliziumoberfläche mit Wasserstoff zu terminieren wurde auf die Substrate eine Ätzprozedur angewandt, die sich im Wesentlichen an der von Lublow und Lewerenz beschriebenen Methode [37] orientiert: Zunächst wurden die Substrate vertikal in einen Teflonhalter eingespannt. Um Oberflächenverunreinigungen zu beseitigen wurden sie dann 60s lang in Ethanol (p.a.) geschwenkt, 10s mit Millipore-Wasser ( $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ) abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen. Dies wurde mit frischem Ethanol einmal wiederholt. Zur Entfernung des nativen Oxids wurde das Substrat dann 100s in 40-prozentiger Ammoniumfluoridlösung (Sigma Aldrich, VLSI)

---

geätzt, 30 s mit Millipore-Wasser abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen. Beim Abspülen ließ sich anhand des Abperlens von Wassertröpfchen beobachten, dass die Substratoberfläche nun hydrophob war. In einem zweiten, 600 s langen Ätzschritt in frischer Ammoniumfluoridlösung wurde die Oberfläche mit Wasserstoff passiviert. Anschließend wurde das Substrat noch einmal 10 s mit Millipore-Wasser abgespült und mit Stickstoff trockengeblasen. Dann wurde das Substrat aus dem Teflonhalter entnommen und auf einen Probenträger aufgeschraubt, in eine mit Stickstoff gefüllte Transportbox gelegt und zur Vakuum-Schleuse gebracht. Diese war zuvor mit Stickstoff geflutet worden und wurde unmittelbar nach dem Einsetzen der Probe evakuiert.

Während des Ätzprozesses war das Licht im Abzug ausgeschaltet, um eine photoinduzierte Oxidation der Proben zu verringern [38]. Zwischen dem letzten Ätzschritt und dem Anpumpen an der Schleuse wurde die Zeit, die die Proben der Umgebungsluft ausgesetzt waren, in der Regel mit weniger als 3 Minuten sehr knapp gehalten, um die Reoxidation möglichst gering zu halten [33].

---

## 2.2 Präparation dünner Schichten

---

Es gibt verschiedene Methoden zur Deposition dünner Schichten. Die hier verwendete Gasphasenabscheidung ist ein vakuumbasierter Prozess, der in physikalische Gasphasenabscheidung (PVD<sup>1</sup>) und chemische Gasphasenabscheidung (CVD<sup>2</sup>) unterteilt wird. Die Aufteilung beschreibt im Wesentlichen, mit welchen Mitteln die Ausgangsmaterialien in die Gasphase überführt werden.

---

### 2.2.1 PVD

---

Das in dieser Arbeit eingesetzte PVD-Verfahren beruht auf dem thermischen Verdampfen. Das Ausgangsmaterial wird hierbei durch eine Heizung aus einem Tiegel heraus in die Gasphase überführt. Auf diesem Wege wurden organische Moleküle aus sogenannten Farbstoffquellen<sup>3</sup> heraus sublimiert. Die Farbstoffquellen wurden mindestens eine Stunde lang vorgeheizt, um eine stabile Tiegeltemperatur zu erreichen. Anschließend wurde die Beschichtung durch Öffnen einer Verschlussklappe begonnen.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Farbstoffquellen handelt es sich um Eigenkonstruktionen des Fachgebietes Oberflächenforschung, bei denen ein Keramiktiegel mit Tantal-Heizdrähten ummantelt ist. Die Temperatur wird mit Hilfe eines Thermoelementes vom Typ K an der Außenseite des Tiegels gemessen. Durch Messungen mit einem zusätzlichen Thermoelement konnte gezeigt werden, dass die tatsächlich im Tiegel erreichte Temperatur etwas höher ist, die Abweichung ist jedoch mit 5 °C bei einer Quellentemperatur von 150 °C vernachlässigbar gering. Mit steigender Temperatur wird die Differenz größer, sättigt jedoch bei Quellentemperaturen oberhalb von 500 °C bei 20 °C, sodass die an der Außenseite des Tiegels gemessene Temperatur hinreichend genau ist.

---

### 2.2.2 CVD

---

Für die Herstellung von mikrokristallinem Dünnschicht-Silizium wurde in dieser Arbeit das sogenannte Hot Wire CVD-Verfahren<sup>4</sup> (HWCVD) angewandt. Dabei wird ein Gemisch aus den gasförmigen Präkursoren Silan und molekularem Wasserstoff an einem heißen Draht katalytisch aufgespalten. Das entstehende Radikalgemisch gelangt anschließend zum Substrat, wo sich ein Silizium-Wasserstoff-Gemisch abscheidet. Der atomare Wasserstoff übernimmt dabei zwei Aufgaben [39]: Erstens ätzt

---

<sup>1</sup> PVD = Physical Vapor Deposition.

<sup>2</sup> CVD = Chemical Vapor Deposition.

<sup>3</sup> Die verwendeten Farbstoffquellen sind Knudsenzellen, welche auch als Effusionszellen bezeichnet werden. Eine Knudsenzelle besteht aus einem beheizbaren Tiegel mit einer sehr kleinen Öffnung, mit der vergleichsweise geringe Dampfströme erreicht werden können.

<sup>4</sup> Hot Wire CVD ist auch als Hot Filament CVD und Katalytische CVD bekannt.

atomarer Wasserstoff a-Si:H weitaus stärker als  $\mu\text{c-Si:H}$ , sodass sich vermehrt  $\mu\text{c-Si:H}$  bildet und höhere Kristallinitäten erreicht werden können. Zweitens kann atomarer Wasserstoff in die Schichten eindringen und dort ungesättigten Bindungen des Siliziums absättigen, wodurch sich die elektronische Qualität des  $\mu\text{c-Si:H}$  verbessert.

Die im Gas entstehenden Radikale sowie die weiteren Gasphasenreaktionen hängen unter anderem von Material und Temperatur des heißen Drahtes sowie vom Abstand des heißen Drahtes zum Substrat ab [19, 40–42]. Diese Parameter wurden in dieser Arbeit nicht variiert, sodass hierauf nicht weiter eingegangen wird.

HWCVD besitzt gegenüber dem häufiger anzutreffenden Plasma Enhanced CVD-Verfahren (PECVD) viele Vorteile: So wird die Oberfläche nicht durch Ionen bombardiert [39, 42, 43] und in den Schichten treten tendenziell weniger Verspannungen auf [39, 43]. Desweiteren können tendenziell niedrigere Substrattemperaturen bei der Herstellung von  $\mu\text{c-Si:H}$  verwendet werden [39], was eine breitere Palette an einsetzbaren Substraten zur Folge hat. Außerdem ermöglicht HWCVD hohe Depositionsraten bei niedrigen Investitionskosten [42] und der HWCVD-Prozess wandelt das Präkursor-Gas vergleichsweise effizient zu 20 – 60 % in Dünnschichtsilizium um [44]. Ein Nachteil des HWCVD-Verfahrens gegenüber PECVD ist die aufgrund des heißen Filamentes schwieriger zu kontrollierende Substrattemperatur [17]. Außerdem werden Elektronen auf nichtleitenden Substraten bei niedrigen Temperaturen nicht wie bei PECVD durch ein Plasma ferngehalten und können so zur Aufladung der Probe führen [39], was wiederum die Deposition und damit auch die Schichteigenschaften beeinflussen kann.

Für die Herstellung von Silizium-Farbstoff-Kompositen wurde eine zuvor im Fachgebiet aufgebauete [8], aber zwischenzeitlich stillgelegte HWCVD-Anlage wieder in Betrieb genommen. Die Anlage vereint eine der oben beschriebenen Farbstoffquellen und eine Siliziumquelle in einer Vakuumkammer, sodass prinzipiell sowohl sequentielle Deposition als auch Kodeposition von Silizium-Farbstoff-Kompositen möglich ist. Nähere Angaben zu dieser Anlage sind in [8] zu finden. Für die Herstellung von CVD-Silizium werden Silan und Wasserstoff über zwei Massenflussregler in eine Mischkammer geleitet. Anschließend strömt das Gasgemisch an einem geheizten, zu einer Wendel geformten Tantaldraht vorbei in Richtung des Substrates. Durch Konvektion kühlt der Draht ab, daher wird die Heizleistung für eine konstante Drahttemperatur über ein Quotienten-Pyrometer und einen Temperatur-/Prozessregler nachgeregelt. Der Draht befindet sich innerhalb eines gekühlten Kupferrohres<sup>5</sup> und kann mit einer Verschlussklappe zusätzlich gegenüber der Probe abgeschirmt werden. Dadurch kann die thermische Zersetzung der organischen Moleküle in der Farbstoffquelle verhindert werden, welche sich in geringem Abstand zum heißen Draht befindet. Das Substrat wird mit einer Mantelheizung durch die Substrathalterung hindurch beheizt. Der Prozessdruck wird mit einem kapazitiven Druckaufnehmer gemessen und über einen Bypass mit eingelassenem Schmetterlingsventil nachreguliert. Der Basisdruck der HWCVD-Kammer bewegt sich im Bereich  $0,6 - 9 \times 10^{-8}$  mbar. Für den *in situ*-Transfer von Proben zum integrierten System DAISY-MAT<sup>6</sup> wurde eine fahrbare UHV-Kammer mit akkubetriebener Ionengetterpumpe verwendet. Der Druck in dieser Kammer betrug während des Transfers stets weniger als  $1 \times 10^{-7}$  mbar.

Die Substrattemperatur wird in der HWCVD-Anlage über ein Thermoelement vom Typ K gemessen, welches sich in der Nähe der Probenhalterung befindet. Diese Messung wurde zuvor für jedes verwendete Substrat mit einer Probe kalibriert, auf dessen Oberfläche ein weiteres Thermoelement festgeklemt worden war. Die Kalibration wurde ohne Gasfluss und heißen Draht durchgeführt. Anhand der Veränderungen der Referenztemperatur während einer Beschichtung war jedoch ersichtlich, dass sowohl der heiße Draht als auch der Gasfluss einen Einfluss auf die Substrattemperatur haben. Der heiße Draht erwärmt das Substrat bei einer nominellen Substrattemperatur von 200 °C innerhalb von 10 min um zusätzlich 8 °C durch Wärmestrahlung. Strömt Wasserstoff an dem Draht vorbei in

<sup>5</sup> Diese HWCVD-Variante wird bisweilen auch Remote HWCVD genannt.

<sup>6</sup> Zum DAISY-MAT siehe Kapitel 3.1.1.

---

Richtung des Substrates, so gibt es zwei Effekte mit entgegengesetzter Wirkung: Einerseits ist der atomare Wasserstoff nur ungefähr 750 °C kälter als der heiße Draht [39], so dass das Gas bei einer Drahttemperatur von 1800 °C mit einer Temperatur von über 1000 °C den Draht verlässt und das Substrat höchstwahrscheinlich mit einer Temperatur deutlich oberhalb der Substrattemperatur erreicht. Andererseits ist der Prozessdruck ungefähr 6 Größenordnungen oberhalb des Basisdruckes des Reaktors, sodass das Substrat mehr Wärme durch Konvektion abgeben kann. Die Substrattemperatur sinkt tatsächlich innerhalb von wenigen Minuten stark ab und stabilisiert sich mehr als 50 °C unterhalb der eingestellten Substrattemperatur. Der zweite Effekt überwiegt den Einfluss des ersten also deutlich. In dieser Arbeit werden dennoch immer die Substrattemperaturen angegeben, die zu Beginn der Beschichtung eingestellt und erreicht wurden. Da sich aufgrund der Konvektion während des CVD-Prozesses auch die Farbstoffquelle für den PVD-Prozess je nach eingestellter Quelltemperatur um mehr als 100 °C abkühlt, wurde für sequentiell abgeschiedene Komposite<sup>7</sup> nach Beendigung einer Siliziumdeposition eine Wartezeit eingelegt, in der die Farbstoffquelle auf die ursprüngliche Temperatur zurück gelangen konnte.

Im HWCVD-Prozess gibt es viele Freiheitsgrade, die die Eigenschaften von  $\mu\text{c-Si:H}$  beeinflussen. So steigt beispielsweise mit steigender Substrattemperatur und stärkerer Silanverdünnung generell die Kristallinität. Außerdem spielen hierfür der Prozessdruck, die Depositionsrate, das Drahtmaterial, die Drahttemperatur, das Substratmaterial sowie der Abstand zwischen Draht und Substrat eine Rolle. In diesem mehrdimensionalen Prozessraum wurde für die Abscheidung auf die Depositionsparameter zurückgegriffen, bei denen bereits zuvor  $\mu\text{c-Si:H}$  mit dieser Anlage hergestellt werden konnte [8]. Dies bedeutet konkret einen Prozessdruck von  $6,0 \times 10^{-2}$  mbar bei einem Silanfluss von 2 sccm und einem Wasserstofffluss von 98 sccm, woraus sich eine Silan-Verdünnung von 2 % ergibt. Weiterhin wurde die Temperatur des heißen Drahtes stets auf 1800 °C nachgeregelt und der Abstand zwischen Draht und Substrat betrug 65 mm.

In der HWCVD-Kammer wurden alle Silizium-Schichten, Komposite und Bauteile sowie der Großteil der Farbstoffschichten hergestellt. Die Bauteile wurden auf transparenten leitfähigen Oxiden (TCOs<sup>8</sup>) abgeschieden. Sie kühlten nach der Beschichtung in der Schleuse ab und wurden direkt nach dem Ausschleusen mit einem Silber-Rückkontakt versehen, um die Siliziumoberfläche so wenig wie möglich durch die Umgebungsluft oxidieren zu lassen. Bei Silber-Rückkontakten mit Silberspray wurde eine Maske verwendet, mit der 9 Solarzellen à 0,16 cm<sup>2</sup> auf einer Probe angelegt wurden.

---

## 2.3 Probengeometrie

---

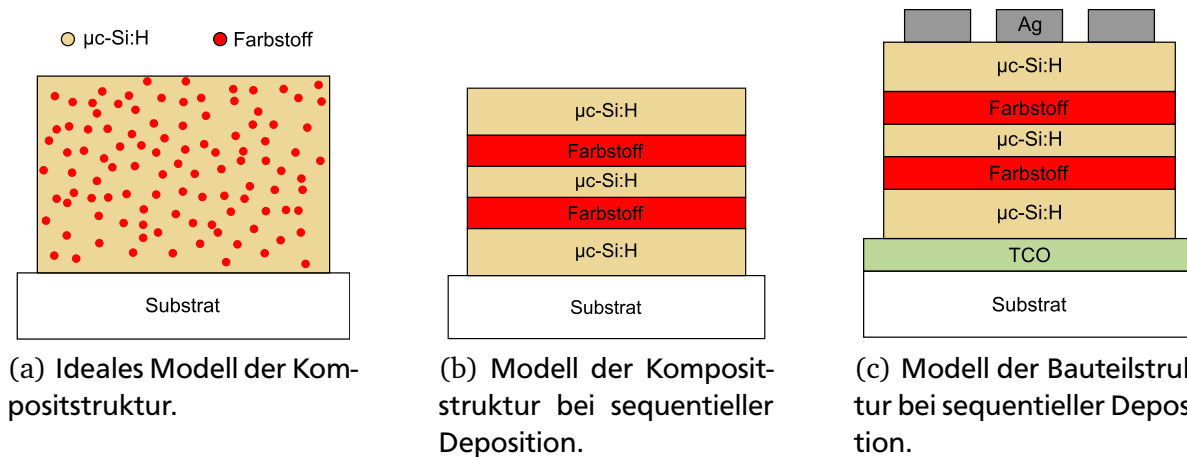
In den zuvor am Fachgebiet Oberflächenforschung durchgeführten Arbeiten zur Farbstoffsensibilisierung von  $\mu\text{c-Si:H}$  hatte sich gezeigt, dass sich bei einer Kodeposition von Silizium und Farbstoff anstelle des gewünschten  $\mu\text{c-Si:H}$  reines a-Si:H bildet [8] oder zumindest nur ein sehr geringer Anteil Kristallite [9]. Da sich dadurch die elektronischen Eigenschaften des Siliziums stark ändern würden, insbesondere ausgedrückt durch eine vergrößerte Energielücke und damit einhergehend veränderte Grenzflächeneigenschaften, wurden ausschließlich Komposite mit sequentieller Deposition hergestellt. Die angestrebte Struktur der Komposite mit fein dispergierten Farbstoffclustern in einer zusammenhängenden  $\mu\text{c-Si:H}$ -Matrix kann auf diese Weise vermutlich nicht erreicht werden. Durch die sequentielle Beschichtung wird angenommen, dass sich die einzelnen Schichten von Farbstoff und Silizium wie in Abbildung 2.1 gezeigt in geschlossenen Lagen ausbilden.

Eine Konsequenz dieser Struktur ist, dass bei den Bauteilen die photogenerierten Ladungsträger nicht durchgängig im Silizium transportiert werden können, sondern sich auch durch die Farbstoffschichten bewegen müssen. Da organische Halbleiter im Allgemeinen eine deutlich schlechtere Leitfähigkeit besitzen und sich im Vergleich zu anorganischen Halbleitern eher wie Isolatoren verhalten,

---

<sup>7</sup> Siehe Kapitel 2.3.

<sup>8</sup> TCO = Transparent Conducting Oxide.



**Abbildung 2.1.:** Erwartetes Modell der Kompositstruktur bei sequentieller Deposition, hier mit zwei Farbstoffschichten. Links noch einmal die ideale Schichtstruktur mit fein dispergierten Farbstoffclustern in einer zusammenhängenden  $\mu\text{c-Si:H}$ -Matrix aus Abbildung 1.5. Bei einer sequentiellen Beschichtung wird angenommen, dass sich die Schichten wie gezeigt in geschlossenen Lagen ausbilden.

wird daher in dieser Konfiguration eine Verringerung des Photostromes durch erhöhte elektrische Verluste antizipiert. Die konstruktive Farbstoffsensibilisierung sollte sich jedoch anhand eines wellenlängenabhängig unterschiedlichen Verhaltens trotzdem bemerkbar machen, wie es mithilfe einer Quanteneffizienz-Messung<sup>9</sup> nachgewiesen werden kann. Konkret erwartet wird, dass die Quanteneffizienz von Kompositsolarzellen gegenüber  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen bei den Wellenlängen, bei denen der Farbstoff eine erhöhte Absorption aufweist, durch die nachfolgende Injektion der photogenerierten Ladungsträger in die Silizium-Matrix ansteigt oder zumindest weniger stark zurückgeht als bei den übrigen Wellenlängen. Somit könnte auch durch die Herstellung von Bauteilen in sequentieller Deposition die Farbstoffsensibilisierung nachgewiesen werden.

<sup>9</sup> Zur Quanteneffizienz-Messung siehe Kapitel 3.6.

### 3 Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die Messmethoden vorgestellt, welche in dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Dabei werden diejenigen Techniken ausführlicher behandelt, aus denen der Großteil der Ergebnisse gewonnen wurde. Außerdem wird für aufwändigere Auswertungen von Messdaten die Vorgehensweise erläutert.

#### 3.1 Photoelektronen-Spektroskopie

Die Photoelektronen-Spektroskopie (PES), auch Photoemissions-Spektroskopie genannt, beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, bei dem ein Photon von einem Elektron absorbiert wird. Das Elektron ist dabei an ein Atom gebunden, welches sich wiederum in einem Festkörper befinden kann. Nach der Absorption des Photons besitzt das Elektron genügend Energie, um die Bindung zum Atom zu lösen und den Festkörper zu verlassen. Die von monochromatischer Strahlung ausgelösten Elektronen werden spektroskopisch analysiert und geben Aufschluss über die Zusammensetzung der Probe, da sie in erster Näherung die Zustandsdichteverteilung widerspiegeln. Diese wiederum ist für jedes chemische Element einzigartig.

Der PES-Prozess ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Aufgrund der Energieerhaltung wird die Photonenenergie  $E_\gamma = h\nu$  vollständig auf das Elektron übertragen. Dieses muss beim Verlassen des Festkörpers zunächst die Bindungsenergie  $E_B$  aufbringen, um zur Fermienergie  $E_F$  zu gelangen. Dann muss die Austrittsarbeit der Probe  $\phi_P$  überwunden werden, sodass das Elektron die kinetische Energie

$$E_{kin}^P = h\nu - E_B - \phi_P \quad (3.1)$$

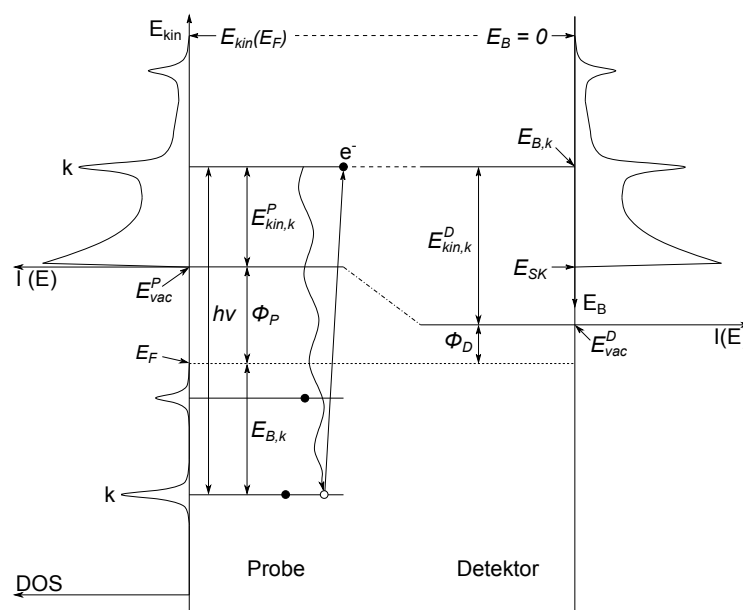


Abbildung 3.1.: Prinzip der Photoemission und Entstehung eines Photoemissions-Spektrums.

besitzt. Da sich die kinetische Energie der Elektronen mit der Anregungsenergie ändert, wird Gleichung 3.1 nach der Bindungsenergie umgestellt, welche wie  $\phi_P$  hiervon unabhängig ist:

$$E_B = h\nu - E_{kin}^P - \phi_P. \quad (3.2)$$

Bevor das Elektron am Detektor wieder aufgenommen wird, durchläuft es die Potentialdifferenz zwischen  $\phi_P$  und der Austrittsarbeit des Detektors  $\phi_D$ , da Probe und Detektor elektrisch leitend miteinander verbunden sind, sodass die Fermienergie an beiden Orten ausgeglichen ist. Damit besitzt das Elektron am Detektor die kinetische Energie

$$E_{kin}^D = E_{kin}^P + (\phi_P - \phi_D). \quad (3.3)$$

Wird dieser Zusammenhang in Gleichung 3.2 eingesetzt, ergibt sich für die Bindungsenergie

$$E_B = h\nu - E_{kin}^D - \phi_D. \quad (3.4)$$

Die Messung im Detektor ist also unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe  $\phi_P$  und die Messungen werden folglich nicht auf das Vakuumniveau  $E_{vac}$ , sondern auf die Fermienergie  $E_F$  bezogen.

Am Detektor werden nun die Intensitäten der Photoelektronen für alle kinetischen Energien gemessen. Auf diese Weise entsteht ein Spektrum, wie es in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist. Die scharfen Linien entstehen dadurch, dass Elektronen in Rumpfniveaus der Atome charakteristische Bindungsenergien besitzen und ohne verlustbehaftete Wechselwirkungen die Probe verlassen. Werden diese Rumpfelektronen jedoch inelastisch gestreut, so verlieren sie einen Teil ihrer kinetischen Energie. Sie werden dann als Sekundärelektronen bezeichnet und bilden einen Untergrund, der mit sinkender kinetischer Energie immer intensiver wird. Bei einer verschwindenden kinetischen Energie schließlich bricht dieser Untergrund abrupt ab, da die Elektronen nun nicht mehr genügend Energie besitzen, um aus der Probe auszutreten. Daher kann aus der energetischen Position dieser sogenannten Sekundärelektronenkante  $E_{SK}$  die Austrittsarbeit der Probe  $\phi_P$  bestimmt werden. Dies ist jedoch nur möglich, wenn  $\phi_D < \phi_P$  gilt, da die langsamen Elektronen sonst beim Durchlaufen dieser Differenz ausgebremst werden und den Detektor nicht mehr erreichen. Deshalb wird in der technischen Umsetzung am Detektor ein Material mit niedriger Austrittsarbeit verwendet und zusätzlich eine Beschleunigungsspannung zwischen Probe und Detektor angelegt, sodass alle Elektronen, die die Probe in Richtung des Detektors verlassen, auch nachgewiesen werden können.

Schließlich verbleiben noch zwei weitere Merkmale im Spektrum: Einerseits kann anhand der Elektronen mit den höchsten kinetischen Energien in Metallen die Fermikante und in Halbleitern das Valenzbandmaximum bestimmt werden. Andererseits finden sich zusätzliche, breitere Emissionslinien im Spektrum, die auf den Augereffekt zurückzuführen sind und der besseren Übersichtlichkeit halber in Abbildung 3.1 nicht dargestellt sind. Dieser Prozess ist der Photoemission nachgelagert, da hier ein Rumpfelektron aus einem höheren Orbital auf ein durch Photoemission frei gewordenes tiefer liegendes Orbital relaxiert und die dabei frei werdende Energie an ein weiteres Elektron abgibt, welches dadurch den Festkörper mit einer charakteristischen kinetischen Energie verlassen kann. Die Unterscheidung zwischen Augerelektronen und Photoemissionslinien kann im Zweifelsfall durch Variation der Anregungsenergie erfolgen, da die Augeremissionen sich hierbei auf der Bindungsenergieskala verschieben, die Photoemissionslinien jedoch nicht.

Eine Photoemissionslinie kann in guter Näherung durch eine Überlagerung eines Gaußprofils mit einer Lorentzkurve beschrieben werden. Letztere ist durch die natürliche Linienbreite begründet, die sich über die Heisenbergsche Unschärferelation direkt aus der Lebensdauer des Photolochs ergibt und sich in einer Größenordnung um 100 meV bewegt. Zum Gaußcharakter tragen mehrere Faktoren bei: Das verwendete monochromatische Licht und der Detektor besitzen eine gewisse Streubreite.



---

Außerdem hat die Probe einen Einfluss, beispielsweise durch ihre Oberfläche, ihre Struktur und Relaxationseffekte.

Aus einem Photoemissions-Spektrum können wie oben bereits erwähnt die chemischen Bestandteile einer Probe bestimmt werden, da jedes Element eine eindeutige Charakteristik besitzt. Zusätzlich können aber noch weitere Informationen gewonnen werden. So können über die genaue energetische Position einer Emissionslinie die Oxidationsstufen und daher auch die Bindungspartner eines Elementes bestimmt werden. Bei Halbleitern lässt sich anhand des Abstandes zwischen Valenzbandmaximum und Fermienergie außerdem die Dotierkonzentration feststellen, auch wenn diese deutlich unterhalb der üblicherweise angegebenen Nachweiswahrscheinlichkeit der PES von ungefähr 1 Atom-% liegt, sodass die Emissionen der Dotieratome nicht selbst nachgewiesen werden können. Desweiteren kann aus der Verschiebung der Linien während eines sogenannten Grenzflächenexperimentes auf Ladungstransferprozesse und Potentialänderungen geschlossen werden. Außerdem können hier Banddiskontinuitäten und Dipole bestimmt werden und anhand von unterschiedlich erscheinenden Depositionsraten verschiedene Wachstumsmodi unterschieden werden [45].

Beim Verlassen eines Atoms kann ein Elektron einen Teil seiner kinetischen Energie an ein weiteres Elektron im Valenzband desselben Atom abgeben, welches dadurch in einen angeregten Zustand gelangt. Die kinetische Energie verringert sich dadurch um einen charakteristischen Wert, während sich die Bindungsenergie vermeintlich erhöht. Die so entstehenden zusätzlichen Linien werden als Satelliten bezeichnet. Je nachdem, welchen Anregungszustand das Valenzbandelektron anschließend einnimmt, wird nach shake-up-Satelliten (Anregung in einen unbesetzten gebundenen Zustand, meist das Leitungsband) und shake-off-Satelliten (Anregung in einen unbesetzten ungebundenen Zustand, also oberhalb der Vakuumenergie) unterschieden.

Die Photoemission ist ein sehr oberflächensensitiver Prozess, da die Elektronen im Festkörper nur eine sehr kleine mittlere freie Weglänge  $\lambda$  besitzen. Diese ist abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen, aber sehr ähnlich für unterschiedlichste Materialien, und besitzt ein Minimum von unter 1 nm bei kinetischen Energien von 20 – 75 eV [46], je nach betrachtetem Material. Daher sind Photoemissions-Messungen auf sehr saubere Oberflächen angewiesen. Gleichzeitig können allerdings auch Monolagen und sogar Submonolagen von Adsorbaten nachgewiesen und quantitativ analysiert werden. Die dazu notwendigen Rechnungen werden in Kapitel 3.1.4 entwickelt.

Zur spektroskopischen Analyse der Photoelektronen ist ein hoher technischer Aufwand erforderlich. In kommerziell erhältlichen Analysatoren wird die kinetische Energie der ankommenden Elektronen zunächst über eine definierte Bremsspannung verringert. Die dadurch resultierende Elektronenenergie wird auch Passenergie genannt. Anschließend werden die Elektronen durch ein senkrecht zur Bewegung gerichtetes elektrisches Feld auf eine halbkreisförmige Bahn gelenkt. Da die Ablenkung innerhalb einer definierten Strecke mit zunehmender Geschwindigkeit geringer wird, erhöht sich der Krümmungsradius der Elektronenbahn. Auf diese Weise werden die Elektronen monochromatisiert und können über sogenannte Channeltrons oder Channelplates<sup>1</sup> detektiert werden. Über eine Variation der Bremspannung wird dann ein komplettes Spektrum aufgenommen. Die Auflösung der Messungen steigt prinzipiell mit zunehmendem Radius der Elektronenbahn und damit des Detektors, durch querschnittsverringende Blenden an Beginn und Ende des Kreissegmentes und eine niedrigere Passenergie.

---

### 3.1.1 Strahlungsarten

---

Die PES wird in unterschiedliche Bereiche unterteilt, die sich im wesentlichen dadurch unterscheiden, dass verschiedene Anregungsquellen benutzt werden. So ist bei der Ultraviolett-PES (UPS) die Anregungsenergie kleiner als 100 eV. In der Praxis werden hier hauptsächlich die Emissionen einer

---

<sup>1</sup> Diese Bauteile werden auch Kanalelektronenvervielfacher genannt und ähneln in ihrem Prinzip den bekannteren Photomultipliern.

Heliumlampe verwendet, deren stärkste Linien bei  $E_{\text{He I}} = 21,22 \text{ eV}$  und  $E_{\text{He II}} = 40,81 \text{ eV}$  liegen. Wegen der geringen Linienbreiten von unter  $10 \text{ meV}$  [47] ist die Auflösung der Spektren besonders hoch, jedoch muss aufgrund zusätzlicher intensiver optischer Übergänge vor allem bei der Verwendung der He II-Linie eine Korrektur der Spektren durchgeführt werden [48].

In der Röntgen-PES (XPS<sup>2</sup>) werden zur Anregung Photonen mit einer Energie über  $100 \text{ eV}$  verwendet, die hauptsächlich durch  $K\alpha$ -Strahlung von Röntgenröhren mit Metallanoden erzeugt werden. Am häufigsten werden dabei Anoden aus Aluminium mit  $E_{\text{Al } K\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$  oder Magnesium mit  $E_{\text{Mg } K\alpha} = 1253,6 \text{ eV}$  eingesetzt. Da die Linienbreite dieser charakteristischen Strahlung mit  $0,85 \text{ eV}$  bzw.  $0,7 \text{ eV}$  relativ groß ist [49], werden zusätzlich Kristallmonochromatoren verwendet, um die Auflösung der Spektren zu verbessern.

UPS und XPS sind durch die Art der Photonenerzeugung auf wenige Anregungsenergien beschränkt. Synchrotronstrahlung hingegen ist fast unbegrenzt durchstimmbar und ermöglicht somit für alle zu untersuchenden elektronischen Zustände eine maximale Oberflächenempfindlichkeit. Außerdem stellt sie aufgrund ihrer hohen Brillanz eine hohe Auflösung sicher. Die Synchrotron-XPS (SXPS) bietet weitere Vorteile gegenüber UPS und XPS, da die Strahlung gepulst und horizontal polarisiert ist, was zusätzliche Möglichkeiten eröffnet. Der apparative Aufwand ist jedoch ungleich höher und beschränkt somit den Einsatz.

In dieser Arbeit kamen alle hier vorgestellten Strahlungsarten zum Einsatz. Die Messeinrichtungen, an denen sie zur Verfügung standen, werden in den folgenden beiden Abschnitten kurz beschrieben.

---

## DAISY-MAT

---

Das **DA**rmstädter **I**ntegrierte **S**ystem für **MA**terialforschung (DAISY-MAT) [50] ist eine UHV-Anlage, an der Präparation und Analyse von Proben *in situ* durchgeführt werden können. Zur Präparation von dünnen Schichten organischer Halbleiter steht eine Depositionskammer zur Verfügung, weitere integrierte Kammern werden für andere Materialsysteme verwendet.

Die Analysekammer enthält neben einer Heliumlampe drei Röntgenröhren mit Aluminium- und Magnesiumanoden, wobei eine der Aluminiumröhren monochromatisiert ist. Letztere wurde für die XPS-Messungen in dieser Arbeit verwendet. Verunreinigungen auf Probenoberflächen können mit Argon-Ionen in einem Sputter-Prozess entfernt werden. Bei dem Detektor handelt es sich um ein Modell 5700 der Firma Physical Electronics, der senkrecht zur monochromatisierten Röntgenröhre angeordnet ist. Für diese Konfiguration sind die relativen Sensitivitätsfaktoren aller Elemente tabelliert [51], was die Berechnung der Probenstöchiometrie wesentlich vereinfacht. Die Intensität der Spektren wird schon während der Aufnahme durch die Bindungsenergie geteilt, sodass der Sekundärelektronen-Untergrund flacher erscheint.

Der Basisdruck in der Präparationskammer bewegte sich im Bereich  $1 - 2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ , in der Analysekammer war er mit ungefähr  $3 - 6 \times 10^{-10} \text{ mbar}$  noch einmal deutlich niedriger. Die Passenergie betrug bei den XP-Übersichtsspektren  $187,85 \text{ eV}$ , bei UP- und Detailspektren  $5,85 \text{ eV}$ . Für die UPS-Messungen wurde eine Beschleunigungsspannung von  $1,5 \text{ V}$  zwischen Probe und Detektor angelegt, anschließend wurden die so aufgenommenen Spektren um diesen Betrag korrigiert.

---

## SoLiAS

---

Das **S**olid **L**iquid **A**nalysis **S**ystem (SoLiAS) [52] ist ebenfalls eine integrierte UHV-Anlage. Die SoLiAS befindet sich am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung BESSY II und wird dort an den Strahlrohren TGM-7 und U49/2-PGM2 eingesetzt. Das TGM-7 liefert Photonen im Bereich von  $20 - 130 \text{ eV}$ , am U49/2-PGM2 können Photonen im Bereich von  $86 - 2000 \text{ eV}$  verwendet werden. Für

---

<sup>2</sup> XPS = X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

---

Experimente mit dünnen Schichten von organischen Halbleitern wird eine Depositionskammer in die SoLiAS integriert.

Die Analysekommer wird direkt an das jeweilige Strahlrohr angeflanscht. Bei dem Analysator handelt es sich um einen Phoibos 150 der Firma SPECS, der in der Ebene des Synchrotrons in einem Winkel von  $45^\circ$  zum Strahl montiert ist. Die Probenaufnahme ist drehbar, zusätzlich kann ein LEED<sup>3</sup> in die Analysekommer eingebaut werden. Eine Sputterkanone zum Reinigen von Probenoberflächen steht in einer weiteren Kommer zur Verfügung.

Der Basisdruck in der Depositionskammer bewegte sich im Bereich  $1 - 6 \times 10^{-8}$  mbar, in der Analysekommer war der Basisdruck mit ungefähr  $1 - 3 \times 10^{-10}$  mbar noch einmal deutlich niedriger. Die Passenergie betrug bei Übersichtsspektren meist 10 eV, bei Detailspektren 5 eV und bei Sekundärelektronenkanten 0,5 eV. Für die Aufnahme der Sekundärelektronenkanten wurde eine Beschleunigungsspannung von 6 V zwischen Probe und Detektor angelegt, anschließend wurden die Spektren um diesen Betrag korrigiert. Bei allen Messungen befand sich BESSY II im sogenannten Multibunch-Modus. Da der Elektronenstrom im Synchrotronring innerhalb von 8 Stunden um fast 50 % abnimmt und dadurch auch die Photonenintensität sinkt, wurden die Intensitäten der Spektren direkt mit der jeweils zur Verfügung stehenden Photonenintensität verrechnet.

---

### 3.1.2 Vorgehen bei der Aufnahme und Auswertung von Photoemissions-Spektren

---

Die Intensitäten der in dieser Arbeit gezeigten Photoemissions-Spektren werden ohne Einheiten angegeben, da ein quantitativer Vergleich von Messungen an unterschiedlichen Proben und / oder Spektrometern aufgrund der vielen zu berücksichtigenden Parameter, von denen einige nicht zugänglich sind<sup>4</sup>, wenig sinnvoll ist. Werden mehrere Spektren zusammen gezeigt, so werden sie geschichtet abgebildet, damit keine Überschneidungen auftreten und alle Merkmale sichtbar bleiben. Für quantitative Vergleiche innerhalb einer Messreihe wurde angenommen, dass die verwendete Röntgenröhre eine konstante Lichtintensität besitzt. Bei SXPS-Messungen wurden die Spektren wie schon erwähnt auf den Ringstrom (U49/2-PGM2) bzw. den Spiegelstrom (TGM-7) normiert.

Zur Kalibration der Bindungsenergie-Skala wurden Metallproben vermessen. Dabei wurden sowohl die Fermikante als auch Rumpfemissionslinien berücksichtigt. Mit den standardisierten Bindungsenergien [53] wurde anschließend für den jeweiligen Energiebereich die Differenz für die Korrektur interpoliert. Die standardisierten Bindungsenergien gelten streng genommen nur für Röntgenröhren, wurden jedoch mangels Alternativen auch bei Synchrotronstrahlung eingesetzt. Bei UPS-Messungen wurden aus den Spektren die Anteile entfernt, die durch schwächere Linien der Heliumlampe hervorgerufen wurden [48].

Für die Kurvenanpassung wurde zunächst ein Shirley-Untergrund abgezogen [54]. Anschließend wurden für die Emissionslinien Voigt-Profile<sup>5</sup> und für Satelliten Gaußprofile in iterativen Verfahren angepasst. In den Abbildungen wird unterhalb der Kurvenanpassung die Güte des Fits durch die Differenz zu den Messdaten in einer zweiten Kurve dargestellt.

Die gemessene Breite der Emissionslinien setzt sich aus der Verbreiterung durch den experimentellen Aufbau und der intrinsischen Breite der Emissionslinie zusammen. Während die Bestimmung der intrinsischen Breite für Rumpfemissionslinien vor allem in Hinblick auf eine besonders hohe Auflösung des experimentellen Aufbaus und für Grundlagenfragen interessant ist, kommt bei HOMO-Zuständen ein weiterer wichtiger Punkt hinzu: Hier verschiebt sich durch Eliminierung der übrigen Parameter die Einsatzkante. Da oft die Einsatzkante des HOMO-Zustandes anstelle des HOMO-Maximums als maßgeblich für das untere Ende der Energielücke angesehen wird, verschiebt sich

---

<sup>3</sup> Siehe Kapitel 3.7.1.

<sup>4</sup> Siehe hierzu auch die Erläuterungen zu Gleichung 3.9 in Kapitel 3.1.4.

<sup>5</sup> Ein Voigtprofil ist eine Faltung einer Gauß- und einer Lorentzkurve.

damit auch die Position der Energielücke. Bei den in Kapitel 6 vorgestellten Grenzflächenuntersuchungen wurden daher die intrinsischen Breiten der HOMO-Zustände bestimmt, indem die Verbreiterung des experimentellen Aufbaus aus den Messungen herausgerechnet wurden. Als Verbreiterung des experimentellen Aufbaus wurde dabei die gemessene Breite der Fermikante einer Metallprobe unter Berücksichtigung der theoretisch zu erwartenden Breite herangezogen.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der untersuchten Proben wurde für Messungen am DAISY-MAT auf tabellierte Werte für die Empfindlichkeit an diesem System zurückgegriffen [51]. Für SXPS-Messungen wurden Daten aus anderen Publikationen herangezogen, auf die an den entsprechenden Positionen jeweils verwiesen wird.

Adsorbat-Schichtdicken werden durch eine Vermessung des Substrates mit PES vor und nach der Beschichtung bestimmt. Aus dem Vergleich der Spektren kann dann berechnet werden, wie stark das Adsorbat die Emissionen des Substrates dämpft. Zusammen mit der Lambert-Beerschen Formel<sup>6</sup> und der mittleren freien Weglänge von Photoelektronen in der Schicht, die über die empirische TPP-2M-Gleichung [55] berechnet werden kann [56], wird anschließend die Schichtdicke bestimmt. Auf die gleiche Weise wird auch die Farbstoff-Depositionsrate aus den Farbstoffquellen kalibriert. Hier wird das Substrat bei einer definierten Quelltemperatur für 1 – 2 min bedampft und anschließend vermessen. Aus der Schichtdickenbestimmung ergibt sich dann direkt die Rate, mit der der Farbstoff auf dem Substrat aufgewachsen ist. Diese Vorgehensweise kann aufgrund der großen Oberflächenempfindlichkeit der PES allerdings nur für sehr dünne Schichten angewandt werden, für dickere Schichten wurde daher zur Bestimmung der Schichtdicke die zuvor bestimmte Rate mit der Beschichtungszeit multipliziert. Außerdem muss angemerkt werden, dass sich mit dieser Methode nur nominelle Schichtdicken bestimmen lassen, da mit einer einzelnen PES-Messung zunächst einmal keine Informationen über die laterale Struktur der Schicht gewonnen werden.

In einem Grenzflächenexperiment wird das Wachstum eines Materials auf einem Substrat Schritt für Schritt untersucht. Dazu wird das Substrat zunächst vermessen und anschließend mit zunehmend dickeren Schichten bedampft und wieder vermessen. Aus dem Verlauf der energetischen Positionen von Substrat- und Adsorbat-Emissionslinien kann dann die elektronische Struktur an der Grenzfläche ermittelt werden, während gleichzeitig aus der Dämpfung der Substratmission wie zuvor beschrieben die nominelle Schichtdicke berechnet wird.

Aus einem Grenzflächenexperiment folgt unter anderem, wie die Energielücken zweier Materialien an der Grenzfläche zueinander positioniert sind. Die Diskontinuitäten zwischen Valenzband / HOMO, Leitungsband / LUMO und den Vakuumniveaus geben wichtige Aufschlüsse über Ladungstransferprozesse an der Grenzfläche. Bei organischen Molekülen ist die mittels PES und IPES<sup>7</sup> gemessene Energielücke deutlich größer als die optische Lücke [8]. Letztere ist jedoch für die Lichtabsorption verantwortlich und daher bei der Untersuchung von Solarzellen-Materialien maßgeblich. Um die optische Lücke in der Bandanpassung richtig zu positionieren, muss daher zunächst die Größe der HOMO-LUMO-Lücke mittels PES und IPES ermittelt werden. Sofern keine IPES-Messung durchgeführt werden kann, ist die Berechnung der Größe der HOMO-LUMO-Lücke aus optischen Spektroskopie-Daten eine mögliche Alternative. Dafür existieren verschiedene empirische Ansätze [45, 57], die sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Die Positionierung der optischen Lücke erfordert dann zusätzlich die Annahme, dass HOMO bzw. LUMO in der PES bzw. IPES in gleichem Maße Relaxationseffekte zeigen, die ihre Positionen von den optischen Positionen unterscheiden [8]. Der energetische Abstand zwischen optischem HOMO und PES-HOMO wird daher gleichgesetzt mit dem energetischen Abstand zwischen IPES-LUMO und optischem LUMO.

<sup>6</sup> Siehe Gleichung 3.11 in Kapitel 3.1.4.

<sup>7</sup> Zur IPES (= inversen PES) siehe Kapitel 3.7.2.

---

### 3.1.3 Der Wirkungsquerschnitt in der Photoemission

---

Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  für den Photoemissionsprozess ist experimentell nur schwer zugänglich, sodass auf berechnete Werte zurückgegriffen werden muss. Die Berechnung wird bei Yeh und Lindau [58] quantenmechanisch über das 1-Elektronen-Potential (Dipolnäherung) mit dem Hartree-Fock-Slater-Modell durchgeführt und ist im Folgenden kurz vorgestellt. Danach ergibt sich für die  $nl$ -Unterschale eines Atomes der Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{nl}$  in Abhängigkeit von der eingestrahlten Energie  $E$  zu

$$\sigma_{nl}(E) = \frac{4\pi^2 \alpha_0 a_0^2}{3} \cdot \frac{N_{nl}}{2l+1} \cdot E \left[ l R_{l-1}^2(E_{kin}) + (l+1) R_{l+1}^2(E_{kin}) \right] \quad (3.5)$$

mit  $\alpha_0$  der Feinstrukturkonstante,  $a_0$  dem Bohr'schen Radius,  $N_{nl}$  der Anzahl der Elektronen in der  $nl$ -Unterschale des Atoms,  $R_{l\pm 1}^2(E_{kin})$  den radialen 1-Elektronen Dipolmatrixelementen zwischen dem Anfangszustand  $\phi_{nl}$  diskreter Energie und dem Endzustand  $\phi_{E,l'}$  kontinuierlicher Energie und der kinetischen Energie der Photoelektronen  $E_{kin} = E - E_{nl}$ . Auf diese Weise wurden für nahezu alle Elemente die Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Photonenenergie berechnet und in Tabellenform publiziert [58].

Für linear polarisiertes Licht, wie es beispielsweise am Synchrotron zur Verfügung steht, wird der Wirkungsquerschnitt asymmetrisch und verzerrt sich in Abhängigkeit vom Winkel  $\vartheta$  zwischen Polarisation des Lichtes und Emissionsrichtung des Photoelektrons. Eine Angabe  $\sigma_{nl}(E, \vartheta)$  ist nicht praktikabel, daher haben Yeh und Lindau [58] einen energieabhängigen Asymmetrieparameter  $\beta_{nl}(E)$  berechnet, sodass der jeweils gültige Wirkungsquerschnitt  $\sigma'_{nl}(E, \vartheta)$  mit der Differentialgleichung

$$\frac{d\sigma'_{nl}(E, \vartheta)}{d\Omega} = \frac{\sigma'_{nl}(E)}{4\pi} [1 + \beta_{nl}(E) P_2(\cos \vartheta)] \quad (3.6)$$

angepasst werden kann. Hierbei ist  $P_2(\cos \vartheta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$  das zu verwendende Legendre-Polynom und  $d\Omega = \sin \phi d\phi d\vartheta$  das Raumwinkelement, in dem die Photoelektronen detektiert werden. Da das Synchrotronlicht in der Ebene des Synchrotronringes polarisiert ist und der Detektor ebenfalls in dieser Ebene liegt, kann das Raumwinkelement in guter Näherung in ein Kreiselement  $d\Omega \rightarrow d\vartheta$  genähert werden. Damit ergibt sich als Lösung der Differentialgleichung 3.6

$$\sigma'_{nl}(E, \vartheta) = \sigma_{nl}(E) \cdot e^{\left[ \frac{1}{32\pi} (8\vartheta + 2\beta_{nl}(E)\vartheta + 3\beta_{nl}(E)\sin 2\vartheta) \right]}. \quad (3.7)$$

Der Detektor an der SoLiAS befindet sich unter einem Winkel von  $\vartheta = 45^\circ$  zur Polarisationsrichtung des Lichtes, sodass sich die Lösung zu

$$\sigma'_{nl}(E) = \sigma_{nl}(E) \cdot e^{\left[ \frac{1}{32} \left( 2 + \left[ \frac{1}{2} + \frac{3}{\pi} \right] \beta_{nl}(E) \right) \right]} \quad (3.8)$$

vereinfacht. In dieser Arbeit wird generell  $\sigma = \sigma_{nl}(E) = \sigma'_{nl}(E, \vartheta)$  gesetzt, beim Einsetzen konkreter Zahlen wird aber immer berücksichtigt, ob es sich um polarisiertes oder unpolarisiertes Licht handelt. Die absolute Größe des Wirkungsquerschnittes ist beim Vergleich verschiedener Emissionslinien nicht entscheidend, lediglich das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte untereinander, sodass die Näherung  $d\Omega \rightarrow d\vartheta$  nicht ins Gewicht fällt.

---

### 3.1.4 Photoemissions-Intensitäten in Abhängigkeit von der Adsorbat-Bedeckung

---

Da es sich bei XPS wie bereits erwähnt um eine oberflächensensitive Methode handelt, ist es möglich, sehr geringe Schichtdicken zu analysieren. Im Extremfall können Substrate untersucht werden,

auf denen sich Submonolagen von Adsorbaten befinden. In diesem Abschnitt wird ein Modell entwickelt, mit dem ausgehend von den gemessenen Photoemissions-Intensitäten der Bedeckungsgrad eines Substrates mit Adsorbaten bestimmt werden kann. Diese Überlegungen werden später benötigt, um die Güte von Substraten abschätzen zu können. Konkret werden dabei die durch einen Ätzprozess wasserstoffterminierten Silizium-Substrate auf die Bedeckung mit Submonolagen von Kohlenwasserstoffen und Suboxiden untersucht.

### Bedeckung eines Substrates mit Submonolagen mehrerer Adsorbate

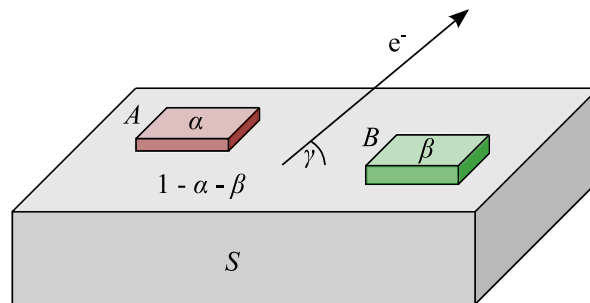
Zunächst soll die Änderung in der Intensität der Photoemissions-Messung vorhergesagt werden, die durch die Bedeckung mit einer Submonolage eines Adsorbates hervorgerufen wird. Anschließend soll umgekehrt ausgehend von Photoemissions-Messungen berechnet werden können, welcher Anteil der Oberfläche eines Substrates mit einer Submonolage eines Adsorbates bedeckt ist. Dies soll auch dann möglich sein, wenn keine Vergleichsmessung eines unbedeckten Substrates möglich ist.

In Anlehnung an die spätere Verwendung wird hier mit zwei unterschiedlichen Adsorbaten gerechnet. Dabei wird allerdings vorausgesetzt, dass diese Stoffe nur direkt auf dem Substrat adsorbieren und nicht auf sich selbst oder dem jeweils anderen Adsorbat. Es handelt sich also prinzipiell um entmisches Frank-van-der-Merwe-Wachstum der Adsorbate. Daraus folgt, dass die Dicke der Adsorbate  $d$  immer genau einer Monolage des jeweiligen Stoffes entspricht. Dies führt zu einer Situation, wie sie in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Dabei beschreibt  $\gamma$  den Winkel zwischen Oberfläche und Emissionsrichtung der Photonen in Richtung des Detektors. Die Adsorbate A und B bedecken die Oberfläche des Substrates  $S$  mit den Anteilen  $\alpha$  und  $\beta$ . Das Substrat ist folglich zu einem Anteil  $1 - \alpha - \beta$  unbedeckt. Es wird außerdem angenommen, dass  $\gamma$  so groß ist, dass Abschattungen der Adsorbate auf das Substrat keine Rolle spielen.

Zunächst müssen nun die beiden Gleichungen aufgestellt werden, mit deren Hilfe die Bedeckung berechnet werden kann. Die erste Gleichung beschreibt dabei allgemein die Intensität einer Photoemissionslinie in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern: Die Anzahl der gemessenen Photoelektronen einer Emissionslinie pro Sekunde  $I$  kann nach [51] zu

$$I = n \cdot f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot y \cdot \lambda \cdot F \cdot T \quad (3.9)$$

zerlegt werden. Hierbei sind  $n$  die Atomdichte,  $f$  die Photonenflussdichte,  $\sigma$  der Wirkungsquerschnitt für den Photoemissionsprozess des betreffenden Orbitals,  $\theta$  ein Faktor, der vom Winkel zwischen eingestrahlttem Photon und emittiertem Elektron abhängt,  $y$  die Effizienz des Photoemissionsprozesses,  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen,  $F$  die untersuchte Fläche und  $T$  die Nachweiswahrscheinlichkeit für Photoelektronen am Detektor.  $F$  und  $T$  sind dabei unabhän-



**Abbildung 3.2.:** Modellsystem: Das Substrat  $S$  ist mit dem Adsorbat A zu einem Anteil  $\alpha$  und mit dem Adsorbat B zu einem Anteil  $\beta$  bedeckt. Die Photoelektronen werden vom Detektor unter dem Winkel  $\gamma$  zur Probenoberfläche gemessen.

gig von der Probe konstant, während  $f$  für Röntgenröhren als konstant angenommen wird und bei Synchrotronstrahlung durch die Verrechnung mit der tatsächlich zur Verfügung stehenden Photonenflussdichte normiert wird. Wenn die Messungen immer unter dem gleichen Winkel stattfinden, ist  $\theta$  nach den Berechnungen aus Kapitel 3.1.3 ein Bestandteil von  $\sigma$  und wird daher hier nicht als eigenständige Variable berücksichtigt. Da über  $y$  keine Informationen vorliegen, wird für diesen Faktor angenommen, dass er sich für verschiedene Emissionslinien nicht ändert. Damit vereinfacht sich Gleichung 3.9 zu

$$I = K \cdot n \cdot \sigma \cdot \lambda \quad (3.10)$$

mit  $K = f \cdot y \cdot F \cdot T$  einem konstanten Faktor.

Die zweite Gleichung enthält die Informationen über den räumlichen Ursprung des Signals: Es ist bekannt, dass das gemessene Photoemissionssignal vor allem von den oberflächennahen Atomen stammt und die Intensität in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  dem Lambert-Beer-Gesetz

$$I(z) = I^0 \cdot e^{-\frac{z}{\lambda \sin \gamma}} \quad (3.11)$$

folgt, wobei  $I^0$  die Intensität direkt an der Oberfläche ist. Die gesamte gemessene Intensität, die aus einer Dicke der Schicht im Abstand  $z_1 - z_2$  von der Oberfläche stammt, ergibt sich aus der Integration von Gleichung 3.11:

$$I = \int_{z_1}^{z_2} I(z) dz = I^0 \int_{z_1}^{z_2} e^{-\frac{z}{\lambda \sin \gamma}} dz = I^0 \lambda \sin \gamma \cdot \left( e^{-\frac{z_1}{\lambda \sin \gamma}} - e^{-\frac{z_2}{\lambda \sin \gamma}} \right). \quad (3.12)$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich für eine Schicht der Dicke  $d$  an der Oberfläche zu

$$I = I^0 \lambda \sin \gamma \cdot \left( 1 - e^{-\frac{d}{\lambda \sin \gamma}} \right) \quad (3.13)$$

und für eine unendlich dicke Schicht, also ein reines Material, zu

$$I = I^0 \lambda \sin \gamma. \quad (3.14)$$

Für die Intensität der Substratmission  $I_S$  gilt dann mit der Substitution  $\delta_i = \frac{d_i}{\lambda_i \sin \gamma}$ ,  $i = A, B$ :

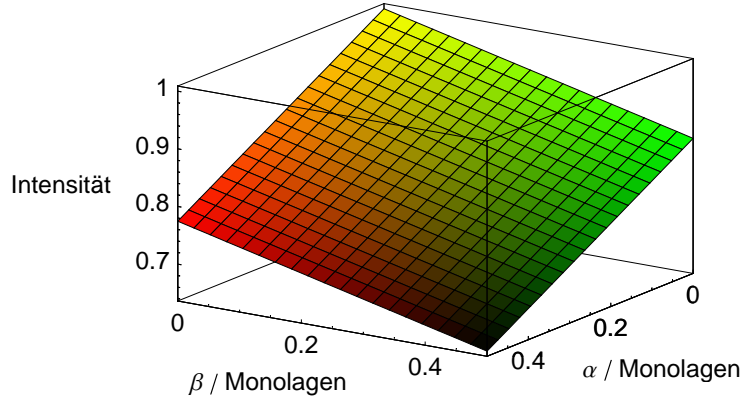
$$\begin{aligned} I_S &= (1 - \alpha - \beta) \cdot I_S^0 \lambda_S \sin \gamma \\ &\quad + \alpha \cdot I_S^0 \lambda_S \sin \gamma \cdot e^{-\delta_A} \\ &\quad + \beta \cdot I_S^0 \lambda_S \sin \gamma \cdot e^{-\delta_B} \\ &= I_S^0 \lambda_S \sin \gamma \cdot \left[ 1 - \alpha \cdot (1 - e^{-\delta_A}) - \beta \cdot (1 - e^{-\delta_B}) \right]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Die Intensität der Substratmission ändert sich also durch Adsorbat-Submonolagen linear mit der Bedeckung. Dies ist in Abbildung 3.3 grafisch dargestellt, wobei die Intensität des unbedeckten Substrates auf 1 gesetzt und  $\delta_A = 2\delta_B$  gewählt wurde.

Für die Intensitäten der Adsorbate gilt analog

$$I_A = \alpha \cdot I_A^0 \lambda_A \sin \gamma \cdot (1 - e^{-\delta_A}) \quad (3.16)$$

$$I_B = \beta \cdot I_B^0 \lambda_B \sin \gamma \cdot (1 - e^{-\delta_B}). \quad (3.17)$$



**Abbildung 3.3.:** Intensitätsverlauf der Substrat-Emissionslinie  $I_S$  in Abhängigkeit von der Bedeckung des Substrates mit zwei unterschiedlichen Adsorbaten. Für dieses Beispiel wurde  $\delta_A = 2\delta_B$  gewählt.

Durch Umstellen der Gleichungen ergeben sich sofort Ausdrücke für die Bedeckungen

$$\alpha = \frac{I_A}{I_A^0 \lambda_A \sin \gamma} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\delta_A}} \quad (3.18)$$

$$\beta = \frac{I_B}{I_B^0 \lambda_B \sin \gamma} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\delta_B}}. \quad (3.19)$$

Die 3 Gleichungen 3.15, 3.18 und 3.19 enthalten mit  $I_S^0, I_A^0, I_B^0, \alpha$  und  $\beta$  insgesamt 5 unabhängige Variablen. Diese lassen sich jedoch wie folgt reduzieren: Aus dem Vergleich der Gleichungen 3.10 und 3.14 folgt, dass das Verhältnis

$$\frac{K}{\sin \gamma} = \frac{I^0}{n\sigma} \quad (3.20)$$

für alle Materialuntersuchungen an einem Photoemissions-Messaufbau unter gleichen Bedingungen konstant sein muss, da  $K$  und  $\sin \gamma$  nur Parameter enthalten, die nicht vom untersuchten Material abhängen. Daraus ergibt sich direkt ein Zusammenhang zwischen  $I_S^0, I_A^0$  und  $I_B^0$ :

$$\frac{I_S^0}{n_S \sigma_S} = \frac{I_A^0}{n_A \sigma_A} = \frac{I_B^0}{n_B \sigma_B}. \quad (3.21)$$

Angewandt auf die Gleichungen 3.18 und 3.19 gilt dann für die Bedeckungen

$$\alpha = \frac{n_S \sigma_S}{I_S^0 n_A \sigma_A} \cdot \frac{I_A}{\lambda_A \sin \gamma} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\delta_A}} \quad (3.22)$$

$$\beta = \frac{n_S \sigma_S}{I_S^0 n_B \sigma_B} \cdot \frac{I_B}{\lambda_B \sin \gamma} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\delta_B}}. \quad (3.23)$$

Einsetzen dieser beiden Gleichungen in Gleichung 3.15 liefert



$$\begin{aligned}
I_S &= I_S^0 \lambda_S \sin \gamma \cdot \left[ 1 - \frac{n_S \sigma_S}{I_S^0 n_A \sigma_A} \cdot \frac{I_A}{\lambda_A \sin \gamma} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\delta_A}} \cdot (1 - e^{-\delta_A}) \right. \\
&\quad \left. - \frac{n_S \sigma_S}{I_S^0 n_B \sigma_B} \cdot \frac{I_B}{\lambda_B \sin \gamma} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\delta_B}} \cdot (1 - e^{-\delta_B}) \right] \\
&= I_S^0 \lambda_S \sin \gamma - I_A \cdot \frac{n_S \sigma_S \lambda_S}{n_A \sigma_A \lambda_A} - I_B \cdot \frac{n_S \sigma_S \lambda_S}{n_B \sigma_B \lambda_B}.
\end{aligned} \tag{3.24}$$

Durch Umstellen ergibt sich

$$I_S^0 = \frac{\frac{I_S}{n_S \sigma_S \lambda_S} + \frac{I_A}{n_A \sigma_A \lambda_A} + \frac{I_B}{n_B \sigma_B \lambda_B}}{\lambda_S \sin \gamma}, \tag{3.25}$$

was eingesetzt in die Gleichungen 3.22 und 3.23 direkt die Bedeckungen ergibt, die nun nur noch von bekannten Größen abhängen:

$$\alpha = \frac{\frac{I_A}{n_A \sigma_A \lambda_A}}{\frac{I_S}{n_S \sigma_S \lambda_S} + \frac{I_A}{n_A \sigma_A \lambda_A} + \frac{I_B}{n_B \sigma_B \lambda_B}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\delta_A}} \tag{3.26}$$

$$\beta = \frac{\frac{I_B}{n_B \sigma_B \lambda_B}}{\frac{I_S}{n_S \sigma_S \lambda_S} + \frac{I_A}{n_A \sigma_A \lambda_A} + \frac{I_B}{n_B \sigma_B \lambda_B}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\delta_B}}. \tag{3.27}$$

Außerdem ist nun durch  $1 - \alpha - \beta$  bekannt, welcher Anteil des Substrates nicht mit Adsorbaten bedeckt ist. Die Gleichungen sind physikalisch einleuchtend: Die Bedeckung des Substrates mit einem Adsorbat berechnet sich aus dem Anteil, den die Intensität des Adsorbates am gesamten Signal hat, wobei die Intensität jeder Emissionslinie mit Parametern normiert werden muss, die spezifisch für das jeweilige Material sind. Im zweiten Faktor wird die geringe Schichtdicke des Adsorbates berücksichtigt, da durch das Substrat hindurch noch Photoelektronen des Substrates detektiert werden können. Als Näherung wurde für diese Rechnung lediglich benutzt, dass die Adsorbate genau eine Monolage dick sind und dass das Substrat glatt genug ist, sodass keine Abschattung vorliegt, sowie dass  $y$  für alle Prozesse konstant ist.

---

### Bedeckung eines Substrates mit mehr als einer Monolage eines Adsorbates

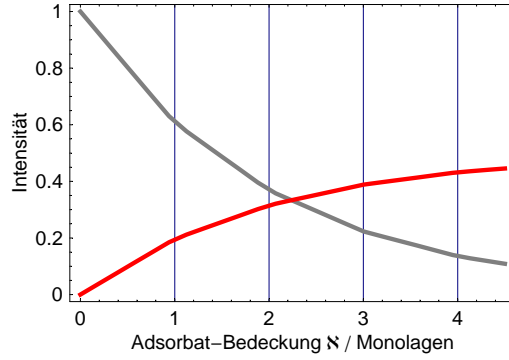
---

In der Praxis tritt neben der Submonolagenbedeckung eines Substrates mit mehreren Adsorbaten auch der Fall auf, dass ein Substrat mit mehreren Monolagen eines Adsorbates bedeckt ist. Für diesen Fall wird nur noch eine Sorte Adsorbat betrachtet, weil bei mehreren Adsorbaten zwangsläufig eine Vermischung stattfinden würde, deren Parameter unbekannt wären. Ist das Substrat mit  $m$  Monolagen des Adsorbates  $A$  bedeckt, so wird  $\delta_A = \frac{d_A}{\lambda_A \sin \gamma} \rightarrow \frac{m \cdot d_A}{\lambda_A \sin \gamma} = m \delta_A$  und  $\alpha = 1$  und damit Gleichung 3.15 zu

$$I_S = I_S^0 \lambda_S \sin \gamma \cdot e^{-m \delta_A}. \tag{3.28}$$

Äquivalent wird die Intensität der Adsorbatlinie ebenfalls angepasst und Gleichung 3.16 wird zu

$$I_A = I_A^0 \lambda_A \sin \gamma \cdot (1 - e^{-m \delta_A}). \tag{3.29}$$



**Abbildung 3.4.:** Intensitätsverlauf der Substratlinie (grau) und Adsorbatlinie (rot) in Abhängigkeit von der Bedeckung des Substrates mit dem Adsorbat. Für dieses Beispiel wurde  $I_S^0 \lambda_S n_S \sigma_S = 2 I_A^0 \lambda_A n_A \sigma_A$  gewählt.

Da in der Praxis nur selten diskrete Anzahlen von Monolagen auftreten, wird nun noch eine Submonolage mit der Bedeckung  $\alpha'$  zu den bestehenden  $m$  Monolagen hinzugefügt, sodass Gleichung 3.28 zu

$$I_S = I_S^0 \lambda_S \sin \gamma \cdot e^{-m\delta_A} \left[ 1 - \alpha' \cdot (1 - e^{-\delta_A}) \right] \quad (3.30)$$

ausgebaut wird. Für das Adsorbat führt die Anpassung zur Erweiterung von Gleichung 3.29 zu

$$\begin{aligned} I_A &= (1 - \alpha') \cdot I_A^0 \lambda_A \sin \gamma \cdot (1 - e^{-m\delta_A}) + \alpha' \cdot I_A^0 \lambda_A \sin \gamma \cdot (1 - e^{-(m+1)\delta_A}) \\ &= I_A^0 \lambda_A \sin \gamma \cdot \left[ 1 - e^{-m\delta_A} + \alpha' (e^{-m\delta_A} - e^{-(m+1)\delta_A}) \right]. \end{aligned} \quad (3.31)$$

$I_A^0$  kann zusätzlich über Gleichung 3.21 durch  $I_S^0$  ausgedrückt werden. Die 2 Gleichungen 3.30 und 3.31 enthalten aber mit  $I_S^0$ ,  $m$  und  $\alpha'$  nun 3 Variablen, sodass das Gleichungssystem nicht lösbar ist. Allerdings können  $m$  und  $\alpha'$  mit nur einer Variable  $\aleph = m + \alpha'$  ausgedrückt werden und anschließend mit der Gaußklammer<sup>8</sup> wieder aus  $\aleph$  extrahiert werden:

$$m = \lfloor \aleph \rfloor \quad (3.32)$$

$$\alpha' = \aleph - \lfloor \aleph \rfloor. \quad (3.33)$$

Damit wird aus den Gleichungen 3.30 und 3.31

$$I_S = I_S^0 \lambda_S \sin \gamma \cdot e^{-\lfloor \aleph \rfloor \delta_A} \left[ 1 - (\aleph - \lfloor \aleph \rfloor) \cdot (1 - e^{-\delta_A}) \right] \quad (3.34)$$

$$I_A = \frac{I_S^0 n_A \sigma_A}{n_S \sigma_S} \cdot \lambda_A \sin \gamma \cdot \left[ 1 - e^{-\lfloor \aleph \rfloor \delta_A} + (\aleph - \lfloor \aleph \rfloor) (e^{-\lfloor \aleph \rfloor \delta_A} - e^{-(\lfloor \aleph \rfloor + 1) \delta_A}) \right] \quad (3.35)$$

Auch dieses Gleichungssystem lässt sich nicht analytisch lösen, erleichtert jedoch die Darstellung der Gleichungen in Abbildung 3.4. Dabei wurde  $I_S^0 \lambda_S n_S \sigma_S = 2 I_A^0 \lambda_A n_A \sigma_A$  gewählt.

Die Verwandtschaft zum Lambert-Beerschen Gesetz ist augenscheinlich, allerdings ist auch gut zu erkennen, dass die Intensitätsverläufe zwischen ganzen Monolagen einen linearen Verlauf zeigen, wie

<sup>8</sup> Die Gaußklammer  $\lfloor \cdot \rfloor$ , auch floor-Funktion genannt, rundet eine reelle Zahl zur nächstkleineren ganzen Zahl ab.

dies im vorherigen Abschnitt schon für Submonolagen gezeigt wurde. Für dickere Schichten im Sinne der Oberflächenanalytik kann daher die Schichtdicke eines Adsorbates mit dem Lambert-Beerschen Gesetz bestimmt werden. Dazu wird zunächst Gleichung 3.28 nach  $I_S^0$  aufgelöst und dann zusammen mit Gleichung 3.21 in Gleichung 3.29 eingesetzt:

$$I_A = I_S \frac{n_S \sigma_S \lambda_S}{n_A \sigma_A \lambda_A} \cdot (e^{m \delta_A} - 1). \quad (3.36)$$

Nach  $m$  aufgelöst ergibt sich damit die Anzahl der Monolagen, wobei es sich bei  $m$  nun nicht mehr zwangsläufig um eine ganze Zahl handelt:

$$m = \frac{1}{\delta_A} \cdot \ln \left( 1 + \frac{I_A}{I_S} \cdot \frac{n_S \sigma_S \lambda_S}{n_A \sigma_A \lambda_A} \right). \quad (3.37)$$

Die Dicke der Adsorbatschicht ergibt sich dann zu

$$d = m \cdot d_A = \lambda_A \sin \gamma \cdot \ln \left( 1 + \frac{I_A}{I_S} \cdot \frac{n_S \sigma_S \lambda_S}{n_A \sigma_A \lambda_A} \right). \quad (3.38)$$

Der relative Fehler, der durch die Vernachlässigung des linearen Verlaufes zustande kommt, wird mit steigender Schichtdicke immer kleiner.

## 3.2 Rasterkraftmikroskopie

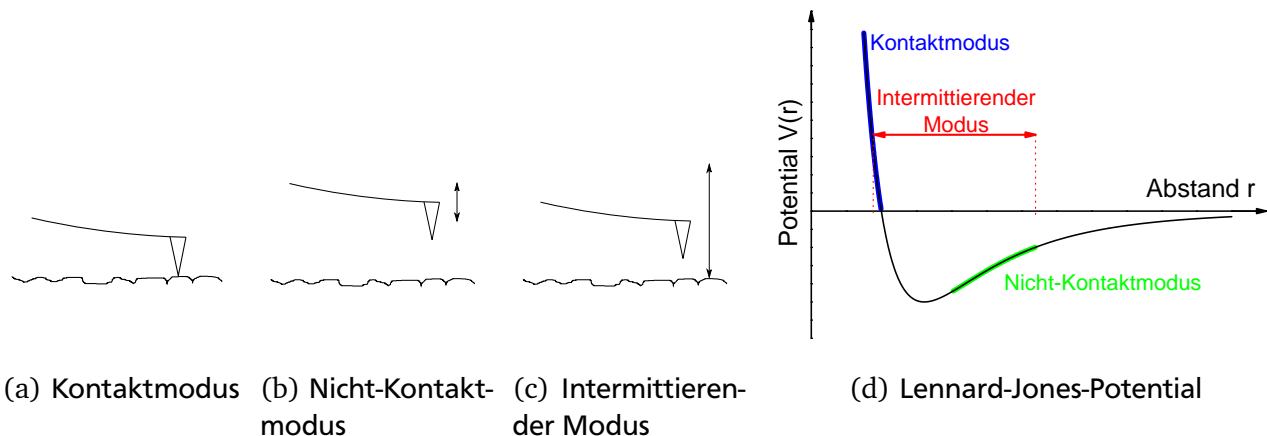
Das Rasterkraftmikroskop (AFM<sup>9</sup>) gehört zur Gruppe der Rastersondenmikroskope. Diese Mikroskope zeichnen sich dadurch aus, dass sie die Oberfläche einer Probe mit einer Sonde abrastern, um anhand der Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche eine dreidimensionale Darstellung der Oberfläche zu erhalten. Rastersondenmikroskope nehmen dabei Punkt für Punkt Messwerte auf, die anschließend zu einem digitalen Bild zusammengesetzt werden. Da für die Bewegung der Sonde als auch für die Aufnahme der Messwerte eine gewisse Zeit benötigt wird, dauert die Aufnahme eines Bildes typischerweise einige Minuten. Daher unterscheiden sich Rastersondenmikroskope in ihrer Datenerhebung grundlegend von optischen Mikroskopen, bei denen die zweidimensionale Projektion einer Oberfläche analog und nahezu instantan aufgenommen wird.

Das AFM wurde 1986 von Binnig et al. entwickelt [59] mit dem Ziel, anders als beim Rastertunnelmikroskop (STM<sup>10</sup>) auch elektrisch nicht-leitende Oberflächen untersuchen zu können. Ein AFM muss anders als ein STM oder ein Rasterelektronenmikroskop (REM) nicht unter UHV-Bedingungen betrieben werden, was die Handhabung wesentlich vereinfacht. Außerdem müssen zu untersuchende Proben anders als bei REM-Messungen nicht zuvor aufwändig präpariert werden. Das AFM kann prinzipiell wie das STM atomare Auflösung erreichen, dies erfordert jedoch dann typischerweise doch einen Betrieb unter UHV-Bedingungen. Insgesamt stellt das AFM damit die technisch einfachste Möglichkeit dar, die Topographie von Probenoberflächen mit hoher Auflösung zu untersuchen.

Wechselwirkungen auf atomarer Ebene zwischen der Sonde und der Probenoberfläche begründen das Messprinzip des AFM. Die Wechselwirkung kann in guter Näherung über das Lennard-Jones-Potential beschrieben werden. Dieses Potential besteht aus einer Überlagerung von einer anziehenden Kraft mit größerer Reichweite wie beispielsweise der van-der-Waals-Kraft und einer abstoßenden Kraft mit kürzerer Reichweite. Letztere Kraft ist hier die Austauschwechselwirkung, welche auf das quantenmechanischen Pauli-Prinzip zurückzuführen ist: Da sich bei einer starken Annäherung zwischen Sonde und Probenoberfläche Orbitale von Elektronen mit identischen Quantenzahlen überlagern, kommt es zur Wechselwirkung der Elektronen untereinander.

<sup>9</sup> AFM = Atomic Force Microscope.

<sup>10</sup> STM = Scanning Tunneling Microscope.



**Abbildung 3.5.:** Übersicht der verschiedenen Messmodi des AFM in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Messspitze und Probe. Zusätzlich ist anhand des Lennard-Jones-Potentials ersichtlich, bei welchem Abstand welcher Messmodus Verwendung findet.

Die Sonde besteht typischerweise aus einem sogenannten Cantilever<sup>11</sup>, an dessen frei beweglichem Ende sich eine Messspitze befindet, an deren Ende wiederum im Idealfall genau ein Atom für die maßgebliche Wechselwirkung zur Probenoberfläche verantwortlich ist. Durch die Wechselwirkung der Messspitze mit der Probenoberfläche verbiegt sich nun der Cantilever, und es kann anhand der Stärke der Auslenkung auf die Stärke der Wechselwirkung und damit auf die Oberflächentopographie zurückgeschlossen werden.

Ein AFM kann in unterschiedlichen Modi betrieben werden, die über den Abstand zwischen Messspitze und Probenoberfläche definiert sind. Dabei wird zwischen Kontaktmodus, Nicht-Kontaktmodus und intermittierendem Modus unterschieden. Eine Veränderung des Abstandes führt aufgrund des zugrunde liegenden Lennard-Jones-Potentials entweder zu attraktiven oder repulsiven Kräften, welche gemessen werden und so die Oberflächentopographie widerspiegeln. Eine Übersicht über die verschiedenen Messmodi ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Im Kontaktmodus wird die Messspitze gegen die Probenoberfläche gedrückt, sodass es zur Berührung kommt. Die Atome an der Oberfläche und an der Messspitze stoßen sich aufgrund der Austauschwechselwirkung ab, was zu einer Auslenkung des Cantilevers führt. Im geregelten Kontaktmodus wird daraufhin die Höhe des Cantilevers über einen Rückkopplungsmechanismus mit einem Piezoelement so abgeändert, dass die Messspitze wieder mit der zuvor definierten Kraft auf die Probenoberfläche gedrückt wird. Damit kann aus dem Rückkopplungssignal die Höheninformation gewonnen werden. Alternativ kann im unregelmäßigen Kontaktmodus eine konstante Höhe des Cantilevers vorgegeben werden, sodass die Information aus der Stärke der Kraft ermittelt werden kann, mit der der Cantilever auf die Probenoberfläche drückt.

Im Nicht-Kontaktmodus wird der Cantilever mit einer Frequenz leicht oberhalb seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen gebracht. Nähert sich die Messspitze nun der Probenoberfläche an, so erfährt sie über die attraktive van-der-Waals-Kraft eine Anziehung. Dadurch verringert sich die Resonanzfrequenz des Cantilevers, und es kann auf die Stärke der Wechselwirkung zurückgeschlossen werden. Dazu wird entweder die veränderte Resonanzfrequenz selbst gemessen, oder aber die Schwingungsfrequenz wird über einen Rückkopplungsmechanismus konstant gehalten, sodass die Veränderung der Schwingungsamplitude die Höheninformation enthält.

Im intermittierenden Modus wird ähnlich wie im Nicht-Kontaktmodus der Cantilever mit einer festgelegten Frequenz angeregt, die allerdings nun leicht unterhalb der Resonanzfrequenz liegt. Die

<sup>11</sup> Cantilever werden auch Feder- oder Biegebalken genannt.

---

Amplitude der Schwingung wird deutlich größer gewählt, sodass der Cantilever bei maximaler Auslenkung kurzzeitig in Kontakt mit der Probenoberfläche gelangt. Diese Wechselwirkung führt zu einer Veränderung von Schwingungsfrequenz und -amplitude. Die Oberflächentopographie wird wie beim Nicht-Kontaktmodus dann aus der Messung der Schwingungsfrequenz oder der Schwingungsamplitude gewonnen.

Je nach Aufgabenstellung muss über den zu verwendenden Messmodus entschieden werden, da unterschiedliche Vor- und Nachteile bestehen. So kann im Kontaktmodus beispielsweise die intensive mechanische Wechselwirkung sowohl Messspitze als auch Probenoberfläche verändern und somit ein verfälschtes Bild der Oberfläche produzieren. Dies ist insbesondere bei weichen Materialien ein Problem. Allerdings ist im Kontaktmodus aufgrund der größeren Nähe zwischen Messspitze und Probenoberfläche auch die beste laterale Auflösung zu erreichen. Der Nicht-Kontaktmodus erreicht dementsprechend tendenziell eine schlechtere Auflösung, verändert aber dafür die Oberfläche nicht. Durch die schwächere Wechselwirkung ist hier außerdem eine schnellere Rastergeschwindigkeit möglich, allerdings ist dieser Modus auch komplizierter zu handhaben. Der intermittierende Modus besteht aus einer Überlagerung der beiden anderen Modi und vereint somit sowohl einige Vor- als auch Nachteile auf sich.

Probleme bei der Aufnahme von AFM-Bildern entstehen unter anderem durch thermischen Drift. Da die Aufnahme eines Bildes mehrere Minuten dauert, muss zuvor eine hinreichend lange Zeit abgewartet werden, bis sich Probe und Messspitze im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befinden. Dadurch wird der thermische Drift deutlich verringert. Zusätzlich können Artefakte der Messspitze die Aufnahmen stören, wenn die Messspitze nicht mehr nur aus wenigen Atomen besteht, sondern aus größeren Clustern. In diesem Fall ist auf den Aufnahmen eher eine Abbildung der Messspitze zu sehen, die sich allerdings durch ihr wiederholtes Auftreten innerhalb eines Bildes gut erkennen lässt.

Das in dieser Arbeit verwendete AFM war ein Modell MFP-3D der Firma Asylum Research. Bei diesem Gerät wird die Auslenkung des Cantilevers mit einem sogenannten Lichtzeiger gemessen. Dazu wird ein Laserstrahl auf die Oberseite des Cantilevers gelenkt und die Reflexion mit einer 4-Quadranten-Photodiode gemessen. Der Abstand zur Probenoberfläche wird mithilfe eines Piezoelementes am Cantilever nachgeregelt. Die laterale Vermessung geschieht durch Piezoelemente, die die Probe unter dem Cantilever verschieben. Die Messungen wurden mit Messspitzen aus Silizium sowohl im Kontaktmodus als auch im intermittierenden Modus aufgenommen. Die anschließende Auswertung erfolgte mit der Software WSxM [60]. Hier wurde in der Regel zunächst zeilenweise ein quadratischer Untergrund abgezogen, um die Nichtlinearitäten der Piezoelemente zu korrigieren. Anschließend wurden die Höhengalen angepasst und weitere Auswertungen wie beispielsweise Rauheitsanalysen, Korngrößenabschätzungen und Profilbildungen vorgenommen.

---

### 3.3 Optische Spektroskopie

---

Mit der optischen Spektroskopie werden optische Eigenschaften einer Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes bestimmt. Aus der Transmission  $T(\lambda)$  und der Reflexion  $R(\lambda)$  einer Probe kann die Absorption  $A(\lambda)$  berechnet werden:

$$A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda). \quad (3.39)$$

Die Messung wird üblicherweise mit einem UV/Vis/NIR-Spektrometer durchgeführt, welches über eine oder zwei stabilisierte Lampen verfügt. Aus dem Lichtspektrum wird dann mit einem Monochromator eine Wellenlänge herausgefiltert und auf die Probe gelenkt. Das durch die Probe beeinflusste Lichtspektrum wird anschließend von einem Detektor aufgenommen.

Mit einer weiteren Methode wird die Emission einer zuvor optisch angeregten Probe gemessen. Liegt nur eine sehr kurze Zeitspanne zwischen optischer Anregung und Emission, so handelt es sich um Fluoreszenz, bei größeren Zeitspannen hingegen um Phosphoreszenz. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Lumineszenz- bzw. Emissions-Messungen beruhen auf Fluoreszenz. Bei der Messung von Molekülen in Lösung wurden die Emissionsspektren auf die gleiche Intensität wie die zugehörigen Absorptionsspektren normiert.

Aus der optischen Spektroskopie kann die Bandlücke eines Halbleiters bestimmt werden. Dazu wird in der Regel die Absorptionskante bei der niedrigsten Photonenenergie herangezogen. Für einen organischen Halbleiter kann die Energielücke in grober Näherung aus dem Absorptionsspektrum abgelesen werden, indem dasjenige lokale Maximum herangezogen wird, welches bei der niedrigsten Photonenenergie liegt. Strenggenommen ist die Energielücke jedoch kleiner, da auch unterhalb dieses lokalen Maximums noch Absorption stattfindet. Dies kann damit erklärt werden, dass sich das Absorptionsspektrum eines organischen Halbleiters aus einer Überlagerung von vielen möglichen Übergangsbanden zusammensetzt. Das Maximum der Übergangsbände mit der niedrigsten Energie entspricht dann der Energielücke des organischen Halbleiters. Die Position dieser Übergangsbände ist allerdings aufgrund der Verbreiterung der Linien durch thermische Einflüsse und der Festkörpereigenschaften nicht direkt auszumachen. Eine oft angewandte Näherung für die Bestimmung der energetischen Lage dieser Übergangsbände besteht darin, den Schnittpunkt zu ermitteln, an der sich die auf einheitliche Intensität normierten Absorptions- und Emissionsspektren schneiden. Prinzipiell hängt die Position dieses Schnittpunktes davon ab, ob die Spektren gegen die Photonenenergie oder die Wellenlänge aufgetragen werden, allerdings sind die Unterschiede aufgrund der vergleichsweise steilen Flanken der Spektren in diesem Bereich sehr gering.

Bei der optischen Charakterisierung dünner Schichten können Interferenzmuster auftreten, wenn die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes ähnlich groß wie die untersuchte Schichtdicke ist. Ist der Brechungsindex des untersuchten Materials bekannt, so kann prinzipiell aus der Lage der Interferenzextrema die Schichtdicke bestimmt werden. Dies setzt jedoch voraus, dass homogene Schichten untersucht werden, deren Brechungsindex nicht von der Schichtdicke abhängt. Für  $\mu\text{c-Si:H}$  ist diese Bedingung nicht erfüllt, da sich, wie in Kapitel 1.1.1 gezeigt wurde, bei diesem Material zunächst eine weitgehend amorphe Schicht ausbildet, auf der sich dann mit zunehmender Schichtdicke vermehrt kristallines Wachstum einstellt. Für die untersuchten Farbstoffe konnte eine solche Berechnung ebenfalls nicht durchgeführt werden, da einerseits der Brechungsindex unbekannt war und andererseits inhomogen dicke Schichten abgeschieden wurden<sup>12</sup>.

Die in dieser Arbeit eingebundenen optischen Spektren wurden an unterschiedlichen Geräten aufgenommen. Die Spektroskopie von einzelnen Molekülen wurde nach der Synthese in Würzburg von Sabin Suraru vorgenommen. Die Moleküle wurden dazu in Dichlormethan auf  $10^{-5} \text{ mol/l}$  verdünnt. Für die Absorptions-Messungen wurde dort ein Spektrometer Lambda 950 der Firma Perkin-Elmer verwendet, mit dem der Extinktionskoeffizient  $\epsilon(\lambda)$  ermittelt werden konnte. Für die Fluoreszenz-Messungen stand dort ein Spektrometer QM4-2003 der Firma PTI zur Verfügung. Die Spektroskopie an Schichten wurde dann zunächst in Darmstadt an einem Spektrometer Lambda 900 der Firma Perkin-Elmer in direkter Transmission vorgenommen. Die Beiträge des Substrates wurden aus den Spektren nicht herausgerechnet. Weitere Messungen an diesen Schichten wurden in Oldenburg von Sven Burdorf durchgeführt, wobei für die Absorptions-Messungen ein Spektrometer Cary 5E von Varian verwendet wurde. Dieses Spektrometer misst direkte Transmission und Reflexion in der so genannten VW-Anordnung [61], welche die Aufnahme dieser beiden Größen auf einer identischen Stelle auf der Probe ermöglicht. Auch hier wurde der Einfluss des Substrates nicht herausgerechnet. Für ortsaufgelöste Photolumineszenz-Messungen wurde ein Mikroskop alpha300 der Firma WITec verwendet,

<sup>12</sup> Zum letzten Punkt siehe insbesondere die Untersuchung von Kompositen in Kapitel 8.

welches das emittierte Licht über eine Glasfaser in einen Spektrographen leitet und anschließend mit einer CCD-Kamera aufnimmt. Die Ortsauflösung beträgt hier etwas weniger als  $1\mu\text{m}$ .

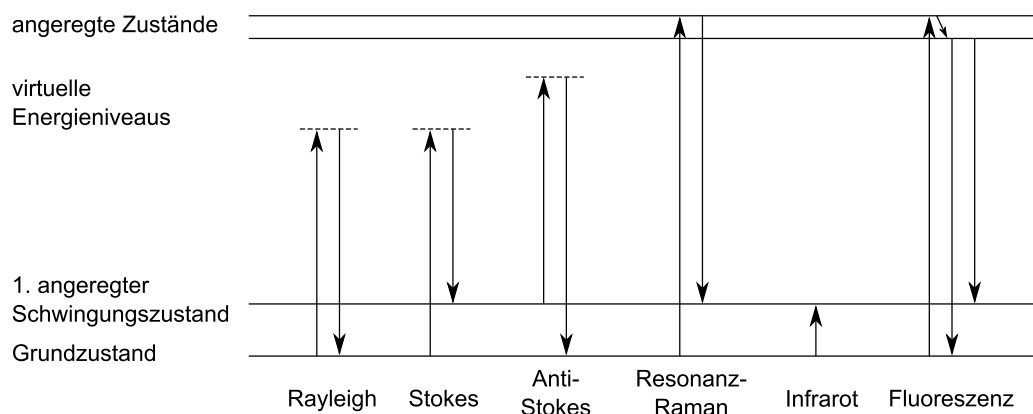
### 3.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Charakterisierungsmethode, mit der die inelastische Streuung von Licht an Materie untersucht wird. Der zugrundeliegende Effekt ist die Raman-Streuung. Während sich bei der elastischen Streuung, auch Rayleigh-Streuung genannt, die Photonenenergie nicht ändert, kann das Raman-gestreute Photon eine niedrigere (Stokes) oder höhere (Anti-Stokes) Energie besitzen als das eingestrahlte Photon. Dies ist in Abbildung 3.6 illustriert.

Bei der elastischen Streuung ändert sich nur die Richtung, in der das Photon propagiert, nicht jedoch dessen Energie. Damit wird auch keine Energie dauerhaft an die wechselwirkende Materie übertragen. Gibt das Photon beim Streuprozess einen kleinen Teil seiner Energie an die Materie ab, so befindet sich diese anschließend in einem höher angeregten Zustand, der entweder durch veränderte Vibration, Rotation oder Phononenschwingungen gekennzeichnet sein kann. Dies ist die Stokes-Raman-Streuung, deren Wirkungsquerschnitt im Vergleich zur Rayleigh-Streuung normalerweise um mehrere Größenordnungen abnimmt [62]. Bei einer Wechselwirkung des Photons mit Materie, die sich bereits in einem angeregten Zustand befindet, kann das Photon hingegen Energie hinzugewinnen, während die Materie nach der Wechselwirkung wieder in den Grundzustand zurück gelangt. Dies ist die Anti-Stokes-Raman-Streuung, deren Wirkungsquerschnitt noch geringer ist, da sich im thermodynamischen Gleichgewicht deutlich mehr Atome oder Moleküle im Grundzustand als im angeregten Zustand befinden. Einen Spezialfall stellt die resonante Raman-Streuung dar, bei der die eingestrahlichten Photonen eine Energie besitzen, die einem optischen Übergang in der Probe entspricht. Da hierbei kein virtueller Zustand beteiligt ist, ist der Wirkungsquerschnitt für die resonante Raman-Streuung gegenüber der nicht-resonanten Raman-Streuung deutlich erhöht.

Die Stokes-Linien und die Anti-Stokes-Linien befinden sich in gleichem Abstand zur Anregungsenergie und damit der Rayleigh-Linie. Meistens wird lediglich die intensivere Stokes-Raman-Streuung gemessen, die der Einfachheit halber in dieser Arbeit, wie auch allgemein üblich, nur Raman-Streuung genannt wird.

Die Verschiebung der Raman-Linie gegenüber der eingestrahlichten Photonenenergie wird meist in Wellenzahlen angegeben und enthält die Information über den beteiligten angeregten Zustand. Aus



**Abbildung 3.6.:** Illustration der Streuung von Licht an Materie. Links die elastische Rayleigh-Streuung, daneben die inelastischen Raman-Streuungen Stokes und Anti-Stokes sowie die resonante Raman-Streuung. Zum Vergleich sind außerdem die Prozesse bei der Infrarot-Spektroskopie und bei der Fluoreszenz dargestellt.

der Position der Raman-Linien können somit Informationen über die chemischen Bestandteile, verschiedene Phasen, die molekularen Strukturen und eventuell vorhandene Verspannungen in der Probe gewonnen werden. Die Intensität der Raman-Linien hängt von der Intensität und der Frequenz der eingestrahnten Photonen ab. Auf der Probenseite wird die Intensität der Raman-Linien durch die Polarisierbarkeit des untersuchten Materials beeinflusst. Die Polarisierbarkeit ist im Allgemeinen für Farbstoffe deutlich größer als für Silizium, sodass die Raman-Linien der Farbstoffe intensiver als die des Siliziums sind. Intensitätsverhältnisse lassen daher bei bekannten Wirkungsquerschnitten Rückschlüsse auf die Stöchiometrie, aber auch auf die Kristallinität der Materie zu.

Aus der Raman-Spektroskopie können ähnliche Erkenntnisse gewonnen werden wie aus der Infrarot-Spektroskopie, bei der die angeregten Zustände durch Absorption von eintreffender niederenergetischer Strahlung bestimmt werden. In Raman-Spektren kann teilweise auch Fluoreszenz beobachtet werden, die als vergleichsweise breiter Untergrund auftritt, sich jedoch grundlegend von der Raman-Streuung unterscheidet. Bei der Fluoreszenz wird das eintreffende Photon vollständig absorbiert und ein Elektron auf einen angeregten Zustand angehoben, der eine charakteristische Lebensdauer besitzt. Das Elektron kann anschließend in einen weniger angeregten Zustand relaxieren. Bei der strahlenden Rekombination wird daraufhin wieder Energie in Form eines ausgesandten Photons frei, welches wie bei der Raman-Streuung zumeist eine geringere Energie als die Anregungsenergie besitzt. Der Unterschied zur Raman-Streuung besteht darin, dass der Raman-Effekt für jede Anregungsenergie auftritt, da der Anregungszustand nur virtuell vorhanden sein muss, während bei der Fluoreszenz eine Absorption und folglich auch eine strahlende Rekombination nur bei einem tatsächlich existierenden Zustand stattfinden kann. Daher befindet sich eine Raman-Linie immer in einem festgelegten energetischen Abstand zur Anregungsenergie, während die Fluoreszenz sich bei einer festen absoluten Energie befindet.<sup>13</sup> Von der resonanten Raman-Streuung unterscheidet sich die Fluoreszenz durch die vollständige Absorption der Photonen, welche sich auf deutlich längeren Zeitskalen als die Raman-Streuung abspielt. Die Raman-Streuung ist damit anders als die Fluoreszenz kohärent.

Die Informationstiefe der Raman-Streuung ist abhängig von der Eindringtiefe des Lichtes in die Probe. Da es sich bei der Raman-Streuung um einen Prozess handelt, bei dem Licht in einen Festkörper eindringt, dort wechselwirkt und anschließend wieder aus dem Festkörper austritt, ist die Informationstiefe  $d$  halb so groß wie die Absorptionstiefe  $a$  [63]. Dabei ist  $a$  durch die Dämpfung der Intensität der einfallenden Strahlung  $I_0$  auf

$$I(a) = \frac{1}{e} I_0 \quad (3.40)$$

definiert. Aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz<sup>14</sup> folgt damit für die Informationstiefe bei senkrechtem Lichteinfall:

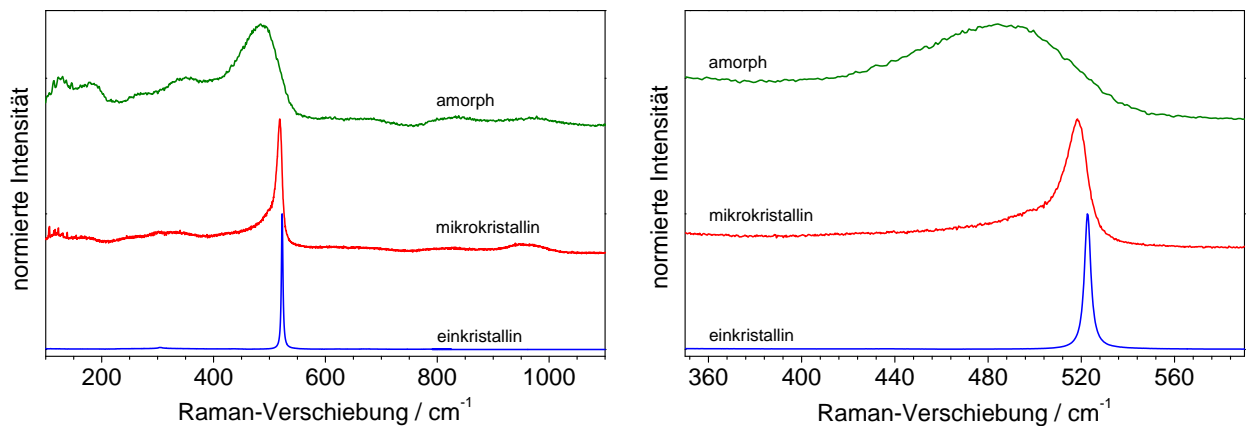
$$d = - \frac{1}{2 \alpha(\lambda)} \ln \left[ \frac{I(a)}{I_0} \right] = \frac{1}{2 \alpha(\lambda)}. \quad (3.41)$$

Da sich der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\lambda)$  mit der Anregungsenergie ändert, ergibt sich beispielsweise für Silizium bei der Anregung mit der sichtbaren HeNe-Laserlinie eine Informationstiefe von  $1,7 \mu\text{m}$ , während sie für die sichtbaren Argon-Laserlinien nur noch ungefähr  $600 \text{ nm}$  beträgt. Damit zählt die Raman-Spektroskopie zu den oberflächensensitiven Messmethoden. Im Vergleich zu anderen in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden wie PES und AFM ist die Oberflächenempfindlichkeit aller-

<sup>13</sup> Dies ist vergleichbar mit dem Unterschied zwischen Photoemissions- und Augerlinien in der Photoelektronen-Spektroskopie.

<sup>14</sup> Siehe Gleichung 3.11 in Kapitel 3.1.4.





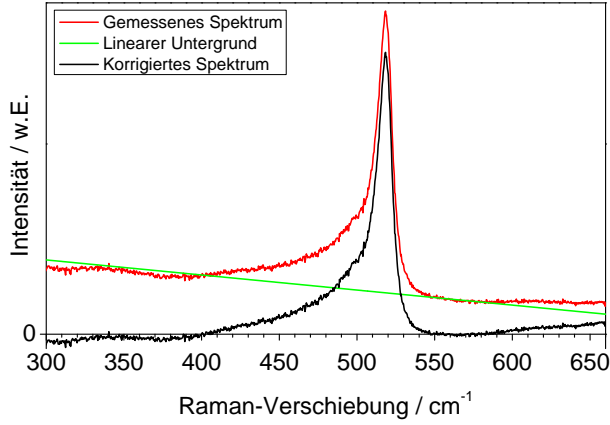
**Abbildung 3.7.:** Raman-Spektren von Silizium in unterschiedlichen Phasen, normiert auf eine einheitliche Intensität. Links das komplette Spektrum, rechts der für die Auswertung relevante Ausschnitt der TO-Mode.

dings eher gering, und auch bezogen auf die Schichtdicken der hier untersuchten Proben von zumeist deutlich unter  $1\mu\text{m}$  handelt es sich eher um eine Untersuchung der Volumeneigenschaften.

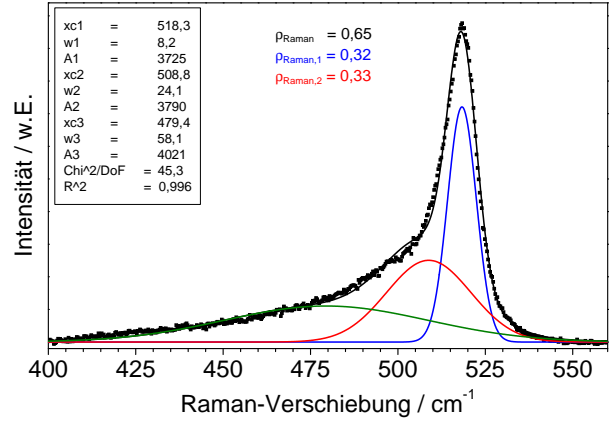
Für die Messungen in dieser Arbeit wurde ein Raman-Spektrometer LabRAM HR der Firma Horiba verwendet. Es handelt sich hierbei um ein konfokales Ramanmikroskop, welches einen Messfleckdurchmesser von  $1\mu\text{m}$  erreicht und die Ramanstreuung in Rückstreuung misst. Zur Anregung steht neben der üblichen HeNe-Laserlinie bei  $632,8\text{ nm}$  noch ein Argonlaser mit Wellenlängen von  $488\text{ nm}$  und  $514,5\text{ nm}$  zur Verfügung. Am Mikroskop können Objektive mit unterschiedlichen Vergrößerungen zur Fokussierung des Laserlichtes auf die Probe verwendet werden. Aus dem rückgestreuten Licht wird anschließend mit einem Filter die intensive Rayleigh-Streuung ausgeblendet und dann das Raman-Spektrum mit einem Spektrographen aufgezeichnet. Für die hier vorgestellten Messungen wurde ein Objektiv mit 50-facher Vergrößerung in Kombination mit der HeNe-Anregung verwendet. Die Verwendung des HeNe-Lasers resultiert zwar in einer geringeren Signalintensität, allerdings zugunsten einer etwas besseren Auflösung und einer verringerten Fluoreszenz in den Spektren, was die Auswertung vereinfacht.

Die Raman-Spektren wurden hauptsächlich zur Bestimmung der Kristallinität des hergestellten Siliziums aufgenommen, da  $\mu\text{c-Si:H}$  aus einer Mischung von kristallinen und amorphen Phasen besteht, deren Mischverhältnis die Schichteigenschaften wesentlich beeinflusst. In einem Festkörper können sowohl longitudinale (L) als auch transversale (T) Gitterschwingungen auftreten, die akustischen (A) oder optischen (O) Charakter haben. Daraus ergeben sich vier charakteristische Phononenenergien, die für nanokristallines Silizium  $150\text{ cm}^{-1} = 19\text{ meV}$  (TA),  $310\text{ cm}^{-1} = 38\text{ meV}$  (LA),  $380\text{ cm}^{-1} = 47\text{ meV}$  (LO) und  $480\text{ cm}^{-1} = 60\text{ meV}$  (TO) betragen [64]. Letztere ist dabei generell die intensivste Mode. In einkristallinem Silizium ist sie zu  $520\text{ cm}^{-1} = 64\text{ meV}$  verschoben, während die übrigen Moden nicht mehr erscheinen. Die TO-Mode enthält die wesentlichen Informationen über die Kristallinität des Siliziums, daher wurde sie für reine  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten als auch für Komposite ausgewertet. Zusätzlich wurden die Spektren der Komposite mit Spektren von reinen Farbstoffschichten verglichen. Wenn alle Raman-Linien des reinen Farbstoffes im Komposit erhalten waren, konnte so nachgewiesen werden, dass der Farbstoff die Deposition intakt überstanden hatte.

In Abbildung 3.7 sind die Raman-Spektren verschiedener Siliziumproben zu sehen, die hier auf eine einheitliche Intensität normiert wurden. Es handelt sich dabei um einen einkristallinen Siliziumwafer sowie zwei Siliziumschichten, die über 120 min bei Substrattemperaturen von  $250^\circ\text{C}$  ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) und  $100^\circ\text{C}$  (amorph) auf Quarzglas hergestellt wurden.



(a) Untergrundkorrektur im Raman-Spektrum.



(b) Anpassung der TO-Mode der  $\mu$ c-Si:H-Probe mit drei Gaußprofilen.

**Abbildung 3.8.:** Bestimmung der Kristallinität von Silizium mittels Raman-Spektroskopie.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Charakteristik des einkristallinen Siliziums in einer großen Raman-Intensität geringer Breite bei einer Wellenzahl von ungefähr  $520 \text{ cm}^{-1}$  besteht. Für amorphes Silizium hingegen ist die Emissionslinie deutlich breiter und zu ungefähr  $480 \text{ cm}^{-1}$  verschoben. Mikrokristallines Silizium enthält Komponenten beider Phasen, wodurch sich je nach Kristallinität eine mehr oder weniger scharfe Emissionslinie bei  $520 \text{ cm}^{-1}$  ergibt, die zu kleineren Wellenzahlen hin stark asymmetrisch verläuft. Die Raman-Kristallinität  $\rho$  berechnet sich aus der Intensität des kristallinen Anteils  $I_c$  am gesamten Signal

$$\rho = \frac{I_c}{I_c + y I_a}, \quad (3.42)$$

wobei  $I_a$  die Intensität des amorphen Anteils ist und  $y = \frac{\sigma_c}{\sigma_a} < 1$  das Verhältnis der Rückstreuquerschnitte von kristallinem zu amorphem Silizium angibt [65].  $y$  hängt exponentiell von der Kristallitgröße ab [66] und nimmt Werte zwischen 0,08 für Einkristalle [65] und 0,25 – 0,90 für kleine Kristallite [65, 66] an. Da die Bestimmung von  $y$  zusätzliche Informationen benötigen würde und nicht trivial ist, wird in dieser Arbeit wie oft üblich  $y = 1$  gesetzt [67–71]. Damit wird zwar die Kristallinität der Proben unterschätzt, allerdings handelt es sich bei vergleichbaren Kristallitgrößen um einen systematischen Fehler, der die Vergleichbarkeit der Proben untereinander nicht behindert.

Zur Berechnung der Kristallinität aus dem Raman-Spektrum muss zunächst der Untergrund abgezogen werden, da Streulicht und Rauschen dem Signal überlagert sind, wie insbesondere beim a-Si:H-Spektrum zu sehen ist. In der Literatur werden viele Untergrundkorrekturen diskutiert, so beispielsweise ein konstanter Untergrund [72], ein linearer Untergrund [73], Polynome 2. [74], 3. [75] und 5. [76] Grades sowie Fourier-Reihen [77]. Der Bereich, in dem die Untergrundkorrektur und die Kurvenanpassung durchgeführt werden, schwankt ebenso. So beginnt in der Literatur die niederenergetische Seite der Korrektur im Bereich  $360 - 440 \text{ cm}^{-1}$  [72, 74] und die Korrektur endet auf der hochenergetischen Seite im Bereich  $550 - 580 \text{ cm}^{-1}$  [66, 74]. Da sich die Fachwelt in diesen Fragen nicht einig zu sein scheint, wurde als Mittelweg ein linearer Untergrund im Bereich  $400 - 560 \text{ cm}^{-1}$  gewählt. Für das  $\mu$ c-Si:H-Spektrum aus Abbildung 3.7 ist diese Untergrundkorrektur in Abbildung 3.8(a) gezeigt.

Eine Anpassung des  $\mu$ c-Si:H-Spektrums mit zwei Kurven, deren Maxima bei  $480 \text{ cm}^{-1}$  und  $520 \text{ cm}^{-1}$  liegen, ergibt kein zufrieden stellendes Ergebnis. Daher wird noch eine dritte Komponente bei ungefähr  $500 \text{ cm}^{-1}$  hinzugefügt, welche ebenfalls dem kristallinen Anteil zugeordnet wird [67–71, 78, 79].

Damit wird aus Formel 3.42 die in dieser Arbeit verwendete Formel zur Berechnung der Kristallinität von  $\mu\text{c-Si:H}$ , die auch in der Literatur weit verbreitet ist [67–71] und auf eine Korrektur der unterschiedlichen Streuquerschnitte verzichtet:

$$\rho = \frac{I_{500} + I_{520}}{I_{480} + I_{500} + I_{520}}. \quad (3.43)$$

Zur Anpassung werden meist Gaußkurven verwendet [63, 67, 71], aber auch Lorentzprofile [80] und asymmetrische Kurvenformen [66] kommen zum Einsatz. Hier wurde die Kurvenanpassung mit 3 Gaußkurven durchgeführt, da dies vergleichsweise einfach ist und zu überzeugenden Ergebnissen führte.

Die Kurvenanpassung an das untergrundkorrigierte  $\mu\text{c-Si:H}$ -Spektrum ist in Abbildung 3.8(b) zu sehen. Daraus ergibt sich die Kristallinität der oben vorgestellten  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht zu 65 %. Bei allen weiteren in dieser Arbeit dargestellten TO-Moden-Ausschnitten von Raman-Spektren wurde der Untergrund bereits abgezogen. Zur Darstellung mehrerer Spektren in einer Abbildung wurden die Messkurven wie in Abbildung 3.7 gestapelt. Bei der Kurvenanpassung wurden sowohl für die Positionen der einzelnen Gaußkurven als auch für ihre Breiten Grenzen gesetzt, um physikalisch sinnvolle Ergebnisse zu erhalten. Bei der Kurvenanpassung von  $\mu\text{c-Si:H}$  in Raman-Spektren von Silizium-Farbstoff-Kompositen, bei denen sich Farbstofflinien im anzupassenden Bereich befinden, wurden diese ebenfalls berücksichtigt. Dazu wurden die Raman-Spektren von reinen Farbstoffschichten ebenfalls mit Gaußkurven angepasst. Die so erhaltenen Positionen wurden anschließend in der Anpassung des Komposits fest vorgegeben, sodass die Anpassung des  $\mu\text{c-Si:H}$  möglich wurde.

### 3.5 IV-Kennlinien

Mit einem IV-Kennlinien-Messplatz wird die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Solarzelle unter Beleuchtung aufgenommen. Da sich das Sonnenspektrum sowohl im Tages- als auch im Jahresverlauf in Form und Intensität ändert und außerdem von Luftverunreinigungen und dem Breitengrad abhängt, an dem die Messung stattfindet, wird zur Beleuchtung ein sogenannter Solarsimulator verwendet. Idealerweise produziert diese künstliche Lichtquelle ein Spektrum, welches vom AM1,5G-Spektrum<sup>15</sup> nur wenig abweicht. Das AM1,5G-Spektrum ist in einer Norm definiert [81] und wird technisch im Allgemeinen durch die Verwendung einer Xenonlampe in Verbindung mit optischen Filtern umgesetzt. In zwei weiteren Normen sind die genauen Anforderungen an einen Solarsimulator [82] und an die IV-Kennlinien-Messung [83] beschrieben.

Aus einer IV-Kennlinie können die Parameter, die für den Betrieb einer Solarzelle wesentlich sind, extrahiert werden. Um den Vergleich unterschiedlich großer Solarzellen untereinander zu ermöglichen, wird zunächst der Strom  $I$  in eine Stromdichte  $J$  umgerechnet. Die Schnittpunkte der JV-Kennlinie mit den Achsen geben dann die beiden am einfachsten zu bestimmenden Parameter an: die Kurzschlussstromdichte  $J_{sc} = J(U = 0\text{V})$  und die Leerlaufspannung  $U_{oc} = U(J = 0\text{mA/cm}^2)$ . Ein weiterer Parameter ist der Füllfaktor  $FF$ , der in einer Zahl zusammenfasst, wie nahe die JV-Kennlinie einer idealen Diodenkennlinie kommt:

$$FF = \frac{\text{MPP}}{J_{sc} \cdot U_{oc}}. \quad (3.44)$$

<sup>15</sup> AM1,5G = Air Mass 1,5 Global. Air Mass 1,5 bedeutet, dass das Sonnenlicht durch eine Luftsäule von 1,5 Atmosphären Dicke eingestrahlt wird, was einem Einstrahlwinkel der Sonne von 48° zum Zenit entspricht. Global bezieht im Gegensatz zu Direkt (D) auch Streulicht mit ein, welches durch die Atmosphäre und die Albedo hervorgerufen wird. Zur Bestimmung des Streulichtes wird davon ausgegangen, dass die Solarzelle um 37° gegenüber der Horizontalen in Richtung der Sonne geneigt ist. Das AM1,5G-Spektrum besitzt eine integrierte Leistungsdichte von  $1000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ , was gegenüber dem AM0-Spektrum, also jenem Spektrum, welches die Erdatmosphäre erreicht, um knapp 27 % verringert ist.

Dabei beschreibt MPP den Punkt maximaler elektrischer Leistung, die aus der Solarzelle entnommen werden kann. Abschließend kann der Wirkungsgrad  $\eta$  berechnet werden, der angibt, welcher Anteil der optisch einfallenden Leistung  $P_{\text{opt}}$  in elektrische Leistung  $P_{\text{el}}$  umgewandelt wird:

$$\eta = \frac{P_{\text{el}}}{P_{\text{opt}}} = \frac{\text{MPP}}{\int P_{\text{AM1,5G}}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot U_{oc}}{100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}}. \quad (3.45)$$

Zur Aufnahme der IV-Kennlinie wird an eine beleuchtete Solarzelle über eine sogenannte Source Measure Unit (kurz SMU) eine Spannung angelegt und gleichzeitig der daraus resultierende Strom gemessen. Die Spannung wird über den gewünschten Bereich variiert und die Messung jeweils wiederholt.

Der hier verwendete Messplatz zur Aufnahme von IV-Kennlinien besteht aus einem Solarsimulator Typ 81150 der Firma LOT-Oriel, einem Keithley SourceMeter 2400 mit Zweileitermessung und einem Computer zur Steuerung der SMU. Der Solarsimulator wird zwar mit einer 300 W-Xenonlampe und einem AM1,5G-Filter betrieben, eine Aufnahme des Spektrums mit einem Spektrometer zeigte jedoch gravierende Abweichungen zum AM1,5G-Spektrum. So ist neben starken zeitlichen Intensitätsschwankungen auch eine große Diskrepanz der spektralen Form im Vergleich zum Normspektrum vorhanden, was sich insbesondere durch eine zu geringe Lichtintensität im kurzwelligeren sichtbaren Spektrum bemerkbar macht. Infolgedessen sind absolute Messungen nur mit starken Einschränkungen möglich, ein Vergleich von Messdaten untereinander ist jedoch weniger problematisch, sofern die Messungen zeitlich nicht zu weit auseinander liegen. Der Leuchtfleck ist  $9 \times 9 \text{ cm}^2$  groß, sodass die Solarzellen überstrahlt werden. Aufgrund der definierten Zellgröße kann somit problemlos aus dem Strom  $I$  die Stromdichte  $J$  berechnet werden.

Vor einer Messung wurde die integrale optische Leistungsdichte des Solarsimulators mit einem Pyranometer bestimmt. Gleichzeitig mit dem Beginn einer IV-Kennlinien-Messung wurde mit dem Öffnen einer Verschlussblende der Lichtweg freigegeben, sodass sich die Solarzellen nicht schon im Vorfeld unnötig stark aufheizten und dadurch die Messung verfälschten. Die Messungen wurden in 5 mV-Schritten im Bereich von  $-0,5$  bis  $0,5 \text{ V}$  durchgeführt.

### 3.6 Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienz  $\text{QE}(\lambda)$  gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein auf eine Solarzelle auftreffendes Photon mit einer Wellenlänge  $\lambda$  ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Idealerweise beträgt die Quanteneffizienz für Photonenenergien größer der Bandlücke des Absorbermaterials 1 und für Photonenenergien niedrigerer Energie 0. In der Realität ist dies ein statistischer Prozess, sodass die Quanteneffizienz über eine große Anzahl einfallender Photonen  $N_\gamma$  und daraus erzeugter Ladungsträgerpaare  $N_e$  berechnet wird:

$$\text{QE}(\lambda) = \frac{N_e(\lambda)}{N_\gamma(\lambda)}. \quad (3.46)$$

Dabei wird angenommen, dass jedes eintreffende Photon potentiell genau ein Elektron-Loch-Paar erzeugen kann. Die Messung der Quanteneffizienz wird üblicherweise unter Kurzschlussbedingungen durchgeführt. Die Anzahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare pro Zeiteinheit  $t$  lässt sich durch den Kurzschlussstrom  $I_{sc}(\lambda)$  ausdrücken:

$$\frac{N_e(\lambda)}{t} = \frac{I_{sc}(\lambda)}{e}. \quad (3.47)$$

Außerdem gilt

$$N_\gamma(\lambda) = \frac{E(\lambda)}{E_\gamma(\lambda)}, \quad (3.48)$$

mit  $E(\lambda)$  der einfallenden Strahlungsenergie und

$$E_\gamma(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.49)$$

der Energie eines einzelnen Photons. Damit lässt sich Gleichung (3.46) umformen zu

$$QE(\lambda) = \frac{\frac{I_{sc}(\lambda)}{e} t}{\frac{E(\lambda)}{E_\gamma(\lambda)}} = \frac{hc}{e} \cdot \frac{I_{sc}(\lambda)}{\lambda \frac{E(\lambda)}{t}}. \quad (3.50)$$

Wird nun zusätzlich die spektrale Empfindlichkeit

$$SR(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)}{P(\lambda)} \quad (3.51)$$

eingeführt mit  $P(\lambda) = \frac{E(\lambda)}{At}$  der auf die Fläche  $A$  bezogenen optischen Leistungsdichte des Spektrums, mit dem die Solarzelle bestrahlt wird, und  $J_{sc}(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda)}{A}$  der bereits im vorigen Abschnitt eingeführten Kurzschlussstromdichte, so ergibt sich schließlich für die Quanteneffizienz

$$QE(\lambda) = \frac{hc}{e} \cdot \frac{J_{sc}(\lambda)}{\lambda P(\lambda)} = \frac{hc}{e\lambda} \cdot SR(\lambda). \quad (3.52)$$

Weil eine absolute Messung der optischen Leistungsdichte sehr aufwändig und fehleranfällig ist, wird meist darauf verzichtet. Stattdessen wird die Quanteneffizienz-Messung einer Probe relativ zu einer kalibrierten Referenzsolarzelle mit einem bekanntem Quanteneffizienz-Spektrum durchgeführt. Damit kann aus der  $J_{sc}(\lambda)$ -Messung der zu untersuchenden Solarzelle direkt die Quanteneffizienz bestimmt werden:

$$QE^{\text{Probe}}(\lambda) = QE^{\text{Referenz}}(\lambda) \cdot \frac{J_{sc}^{\text{Probe}}(\lambda)}{J_{sc}^{\text{Referenz}}(\lambda)}. \quad (3.53)$$

Durch diese Verrechnung spielt die tatsächliche Form des eingestrahnten Spektrums und dessen Intensität keine Rolle, solange sich  $J_{sc}(\lambda)$  sowohl für die Probe als auch für die Referenzsolarzelle linear mit der Intensität ändert. Dies ist üblicherweise über einen mehrere Größenordnungen umfassenden Bereich gegeben.

Bei einer Quanteneffizienz-Messung muss zwischen interner Quanteneffizienz (IQE) und externer Quanteneffizienz (EQE) unterschieden werden. Während bei der internen Quanteneffizienz ermittelt wird, welchen Anteil der eintreffenden Strahlung die photovoltaisch aktive Schicht einer Solarzelle in Elektron-Loch-Paare umwandeln kann, wird bei der externen Quanteneffizienz lediglich gemessen, welcher Anteil der auf die gesamte Solarzelle einfallenden Strahlung zum Strom beiträgt. Der Unterschied liegt darin, dass eine Solarzelle auch in den photovoltaisch nicht aktiven Schichten Licht absorbiert, welches damit für die Energiewandlung verloren geht. Außerdem wird ein Teil der einfallenden Strahlung reflektiert und kann somit ebenfalls nicht zum Strom beitragen. Die Reflexion  $R(\lambda)$  der Solarzelle und die Absorption  $A(\lambda)$  aller Schichten mit Ausnahme der photovoltaisch aktiven Schicht wird also bei der IQE herausgerechnet:

$$\text{IQE}(\lambda) = \frac{\text{QE}(\lambda)}{1 - R(\lambda) - \sum_i A_i(\lambda)}. \quad (3.54)$$

Die externe Quanteneffizienz kann daher nie größer als die interne Quanteneffizienz sein. Ist nur von QE die Rede, so ist in dieser Arbeit wie auch sonst üblich die externe Quanteneffizienz gemeint, da dies die Größe ist, die zunächst gemessen wird.

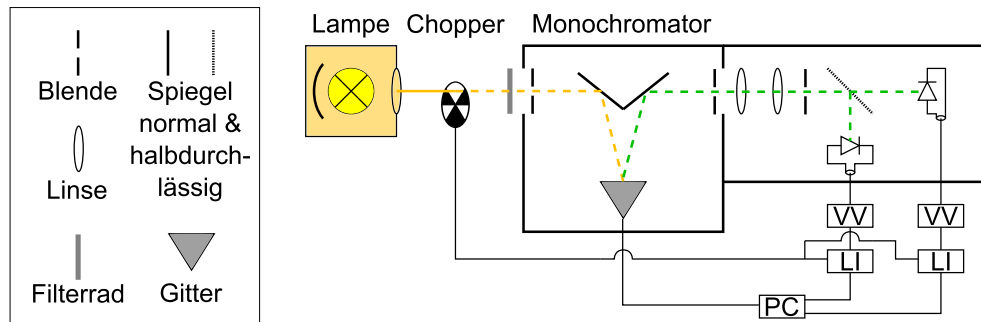
Ein zusätzlicher Nutzen der Quanteneffizienz-Messung ist, dass daraus die Kurzschlussstromdichte berechnet werden kann, die die Solarzelle unter Normbedingungen liefern sollte. Dafür wird in Gleichung (3.52) das AM1,5G-Spektrum eingesetzt und nach Umformen über alle Wellenlängen integriert:

$$J_{sc} = \int \frac{e\lambda}{hc} \cdot \text{QE}(\lambda) \cdot P_{\text{AM1,5G}}(\lambda) d\lambda. \quad (3.55)$$

Dies ist ein guter Test zur Überprüfung der IV-Kennlinien-Messung und kann Aufschluss darüber geben, ob eine Spektralkorrektur nötig ist, um verlässliche Parameter aus der IV-Kennlinie zu extrahieren. Die Quanteneffizienz dient jedoch nicht nur der Überprüfung von IV-Kennlinien, sondern enthält noch viele weitere wichtige Informationen: Fällt das Maximum der Quanteneffizienz niedrig aus, kann dies bedeuten, dass die photovoltaisch aktive Schicht zu dünn ist, da das Licht nicht vollständig absorbiert werden kann. Gleichzeitig kann die Schicht aber auch zu dick sein, sodass eine zu geringe Ladungsträgerdiffusionslänge im Vergleich zur Schichtdicke die niedrige Quanteneffizienz erklären kann. Aus der Position der langwelligen Einsatzkante kann auf die Bandlücke des verwendeten Halbleiters geschlossen werden, und anhand des dortigen Intensitätsverlaufes auf Verluste durch Absorption im Rückkontakt. Anhand der kurzwelligen Einsatzkante oder -stufe können Verluste in den photovoltaisch inaktiven Schichten vor dem Absorber aufgespürt werden. Interferenzen im Spektrum deuten auf Schichtdicken in einer ähnlichen Größenordnung wie die Wellenlänge des eingestrahelten Lichtes sowie glatte Oberflächen hin, die eine effektive Lichtstreuung und damit einen längeren optischen Weg in der Solarzelle verhindern.

Wegen dieser Fülle an extrahierbaren Informationen ist die Quanteneffizienz-Messung neben der IV-Kennlinien-Messung eine der wichtigsten zerstörungsfreien Charakterisierungsmöglichkeiten von Solarzellen. Ihre Durchführung wird durch eine Norm vorgegeben [84]. Der in dieser Arbeit verwendete Quanteneffizienz-Messplatz wurde gemeinsam mit Sebastian Siol weitgehend nach dieser Norm aufgebaut und eingerichtet. Eine Schemazeichnung des Messplatzes ist in Abbildung 3.9 zu sehen.

Als Lichtquelle wird eine stabilisierte 150 W-Halogenlampe verwendet, deren Licht mit einem Chopper mit einer Frequenz von 37 Hz zerhackt wird. Anschließend wird mit einem Gittermonochromator die geforderte Wellenlänge aus dem Spektrum entnommen, welche dann über ein Linsensystem auf die zu untersuchende Solarzelle gelenkt wird. Die volle Halbwertsbreite des monochromatischen Lichtes beträgt für alle Wellenlängen nur 5 nm, sodass Messungen mit einer hohen spektralen Auflösung möglich sind. Der Lichtstrahl wird vor der Solarzelle mit einem Strahlteiler in zwei Teilstrahlen getrennt, sodass die Referenzmessung hier simultan zur eigentlichen Messung vorgenommen werden kann und zeitliche Schwankungen im verwendeten Lichtspektrum die Messung nicht verfälschen. Die Photoströme werden anschließend mit Vorverstärkern Typ 1211 von Ithaco vergrößert, in Spannungen umgewandelt und mit Lock-In-Verstärkern Typ 5105 von Signal Recovery gemessen. Zum Schluss werden die Messwerte an ein selbst erstelltes LabVIEW-Programm weitergeleitet, wo die Quanteneffizienz und die daraus folgende integrale Kurzschlussstromdichte berechnet wird. Abweichend von der Norm findet die Messung hier nicht unter weißer Biasbeleuchtung statt. In einer früheren Arbeit zeigte sich jedoch, dass dies nur zu geringen Abweichungen führt, die tendenziell kleiner als die Mess-



**Abbildung 3.9.:** Schemazeichnung des QE-Messplatzes. Das Licht der Halogenlampe wird mit dem Chopper zerhackt und anschließend monochromatisiert. Der Lichtstrahl wird dann aufgeteilt, so dass die zu untersuchende Solarzelle gleichzeitig mit der Referenzzelle untersucht werden kann. Die entstehenden Kurzschlussströme werden anschließend mit den Vorverstärkern (VV) und Lock-In-Verstärkern (LI) aufbereitet und an das LabVIEW-Programm (PC) weitergeleitet.

ungenauigkeit sind [85]. Die Temperatur der Probe wird ebenfalls nicht kontrolliert, was allerdings aufgrund der fehlenden Biasbeleuchtung nur von untergeordneter Wichtigkeit ist.

Vor der Quanteneffizienz-Messung wird jeweils die wellenlängenabhängige Charakteristik des Strahlteilers aufgenommen, indem mit einer zweiten kalibrierten Referenzzelle eine vollständige Messung durchgeführt wird. Da die spektralen Empfindlichkeiten beider Referenzzellen bekannt sind, kann aus dieser Messung darauf geschlossen werden, welcher Anteil des Lichtes vom Strahlteiler reflektiert und welcher Anteil transmittiert wird. Weil der Messaufbau durch die bekannten Spezifikationen von den Vorverstärkern und den Lock-In-Verstärkern die Berechnung absoluter Werte zulässt, konnte die Anzahl der Photonen berechnet werden, die pro Zeiteinheit zur Verfügung stehen. Diese ist insbesondere im kurzwelligen Bereich deutlich kleiner als im AM1,5G-Spektrum, aber auch bei langwelligeren Photonen wird das Niveau des Normspektrums nicht ganz erreicht. Dies sollte durch die Verwendung der Lock-In-Technik jedoch unproblematisch sein.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde die jeweilige Solarzelle im Bereich von 370 – 1100 nm mit einer Schrittweite von 10 nm vermessen, was einen guten Kompromiss zwischen Messdauer und Auflösung darstellt. Die Solarzelle und die Referenzzelle wurden jeweils unterstrahlt. Bei einer Überstrahlung der Solarzelle und gleichzeitiger Unterstrahlung der Referenzzelle wäre eine Korrektur um die ungenutzte Strahlung an der Solarzelle erforderlich: Im Vergleich zur Referenzmessung würde sich die Anzahl der Photonen, die auf die Solarzelle trafen, aufgrund der geringeren photoaktiven Fläche verringern, sodass die Quanteneffizienz ohne eine entsprechende Korrektur immer unterschätzt würde. Die Messungen wurden mit Lock-In-Verstärker-Zeitkonstanten von 300 ms oder höher durchgeführt. Trotz sorgfältigen Aufbaus des Messplatzes zeigen die Quanteneffizienz-Spektren ein gewisses Rauschen, welches vermutlich hauptsächlich durch die Instabilität des Chopper-Referenzsignals verursacht wird. Daher ist ein Vergleich von Quanteneffizienzen bei einer Wellenlänge schwierig, über komplette Spektren hingegen mittelt sich dieser Effekt weitestgehend heraus, und die Berechnung der Kurzschlussstromdichte ist hinreichend genau.

### 3.7 Weitere Messmethoden

In diesem Abschnitt werden diejenigen Messmethoden kurz beschrieben, deren Ergebnisse nur je einmal in dieser Arbeit gezeigt werden, dabei aber wichtige Erkenntnisse lieferten. Für detailliertere Informationen wird daher auf die Literatur verwiesen.

---

### 3.7.1 LEED

---

Bei der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED<sup>16</sup>) werden die obersten Atomlagen einer Probe mit langsamen Elektronen untersucht. Dazu wird ein Elektronenstrahl mit einer definierten Energie auf eine Probe gerichtet und das Beugungsmuster der rückgestreuten Elektronen anschließend mit einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht.

Langsame Elektronen besitzen eine de-Broglie-Wellenlänge im Bereich von ungefähr 0,1 nm, was in der gleichen Größenordnung wie der Abstand zwischen Atomen im Festkörper ist. Daher lassen sich anhand der Beugungsmuster, die durch die Streuung der Elektronen an Kristalloberflächen entstehen, Rückschlüsse auf die Symmetrie des Kristallgitters ziehen. Die Oberflächenempfindlichkeit ist dabei doppelt so hoch wie in der Photoelektronen-Spektroskopie, da die Elektronen sowohl in die Probe eindringen als auch nach dem Streuprozess wieder aus ihr austreten müssen. Daher können scharfe LEED-Reflexe nur bei sehr sauberen Oberflächen beobachtet werden. Weiterführende Informationen zur LEED-Technologie können der Literatur entnommen werden [86].

Die LEED-Bilder wurden an der SoLiAS aufgenommen. Das ErLEED 150 der Firma SPECS ist dazu in die Analysekommer integriert, sodass Photoemissions- und LEED-Messungen ohne Unterbrechung des Vakuums an der gleichen Probe durchgeführt werden können. Die Elektronenenergie lässt sich im Bereich von 30 – 200 eV einstellen, sodass die Informationsstiefe variiert werden kann. Das Beugungsmuster wird mit einer Kamera aufgenommen. Da einige Streulichtreflexe von der Umgebung auf den LEED-Aufnahmen zu sehen waren, wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt, indem eine Aufnahme des Fluoreszenzschirmes ohne gestreute Elektronen von den Bildern abgezogen wurde.

---

### 3.7.2 Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

---

Die Inverse Photoelektronen-Spektroskopie (IPES) kehrt das Prinzip der PES um: Werden bei der PES Proben mit monochromatischen Photonen bestrahlt und die dadurch ausgelösten Photoelektronen spektroskopiert, so werden bei der IPES Proben mit monochromatischen Elektronen bestrahlt und die daraus entstehenden Photonen gemessen. Der Nutzen der IPES liegt darin, dass unbesetzte elektronische Zustände untersucht werden, sodass zusammen mit PES-Messungen die elektronischen Zustände einer Probe vollständig untersucht werden können.

Experimentell wird die IPES umgesetzt, indem mit einer Elektronenkanone freie Elektronen produziert und auf eine Probe fokussiert werden. Dort werden sie in unbesetzten Zuständen absorbiert und emittieren durch die anschließende Rekombination Photonen, deren Intensität in erster Näherung die Zustandsdichte widerspiegelt. Photonen einer bestimmten Energie, meist im UV-Bereich, werden anschließend in einem schmalbandigen Detektor registriert. Über die Beziehung zwischen Elektronenenergie und Photonenenergie ergibt sich dann die Energie, die das Elektron nach Aussendung des Photons eingenommen hat. Die Intensität der ausgesandten Strahlung ist dabei in erster Näherung proportional zur Zustandsdichte, wobei natürlich auch hier ein Untergrund entsteht, der durch Sekundärprozesse zustande kommt. Dieser Vorgang wird für Elektronen mit unterschiedlicher Energie wiederholt, so dass alle unbesetzten Zustände spektroskopiert werden können. Dies wird als Isochromaten-Modus bezeichnet, im Gegensatz zum Spektrographen-Modus, bei dem das komplette Photonenspektrum aufgenommen wird. Weil der Wirkungsquerschnitt in der IPES ungefähr um einen Faktor  $10^5$  geringer als in der PES ist [87, 88], wird üblicherweise über viele Messungen gemittelt. Der Elektronenstrahl kann der zu untersuchenden Probe schaden, was vor allem bei organischen Materialien beobachtet wird, sodass diese Messungen an unterschiedlichen Stellen auf der Probe durchgeführt werden. Weitere Details sowohl zum Prinzip als auch zur technischen Umsetzung finden sich in der Literatur [87].

---

<sup>16</sup> LEED = Low Energy Electron Diffraction. Als LEED wird sowohl die Messmethode als auch das Messgerät bezeichnet.



---

Die Spektren wurden in Princeton von Julia Maibach aufgenommen. Die Auswertung erfolgte anschließend analog zur PES in Darmstadt. Die untersuchte Probe wurde in einer UHV-Kammer mit einem Basisdruck von  $6 \times 10^{-9}$  mbar hergestellt und *in situ* vermessen. Die Spektren wurden mit einer selbst gebauten Anlage aufgenommen, die in [88] näher beschrieben ist. Das Spektrometer wurde bei einer Emissionsstromdichte der Elektronenkanone von  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  im Isochromaten-Modus bei 9,1 eV betrieben. Die Elektronenenergie wurde im Bereich von 5 – 15 eV variiert. Auf der Probe wurden an mehreren verschiedenen Punkten Messungen aufgenommen, die anschließend auf einheitliche Intensität normiert und gemittelt wurden. Die Energiekalibration wurde anhand der Fermikante einer Metallprobe durchgeführt.

---

### 3.7.3 Weißlichtinterferometrie

---

Die Weißlichtinterferometrie ermöglicht eine schnelle Untersuchung der Proben topographie. Dazu wird die Probe mit weißem Licht bestrahlt. Ein Teil des Lichtes wird vorher ausgekoppelt und auf einen glatten Referenzspiegel gelenkt. Das von Referenzspiegel und Probe reflektierte Licht wird dann überlagert, wodurch aufgrund der Differenz in den optischen Weglängen der beiden Strahlengänge Interferenzen entstehen. Da weißes Licht eine relativ geringe Kohärenzlänge in der Größenordnung der Wellenlänge aufweist, bilden sich diese Interferenzen nur aus, wenn die optischen Weglängen übereinstimmen. Wird bei einer Messung der optische Weg im Probenstrahlengang so angepasst, dass Interferenzen erscheinen, liegt aufgrund des bekannten optischen Weges im Referenzstrahlengang somit direkt die Information über die Oberflächentopographie der Probe vor. Wenn bei der Deposition dünner Schichten Teile des Substrates durch Masken oder ähnliches nicht beschichtet wurden, kann anhand der so entstandenen Stufe außerdem die Schichtdicke bestimmt werden. Für diesen Zweck wurde die Weißlichtinterferometrie hier eingesetzt. Weitere Informationen zur Weißlichtinterferometrie finden sich beispielsweise in [89].

Das verwendete Weißlichtinterferometer NewView 6200 der Firma Zygo wurde mit einem Objektiv mit 2,5-facher Vergrößerung betrieben, um einen möglichst großen Bildausschnitt zu erhalten. In den Aufnahmen wurden dann Profile gebildet, um die Schichtdicken der Proben zu bestimmen.

---

## 3.8 Weitere Messmethoden der Projektpartner

---

Da teilweise Messungen der Projektpartner in diese Arbeit eingeflossen sind, sollen zum Abschluss dieses Kapitels kurz die wesentlichen Prinzipien der dort verwendeten Messmethoden vorgestellt werden. Die Messungen wurden an Proben vorgenommen, die in Darmstadt hergestellt und teilweise auch charakterisiert wurden, und haben somit einen direkten Bezug zu der vorliegenden Arbeit. Lediglich die Cyclovoltammetrie-Messungen fanden ohne einen Beitrag aus Darmstadt statt. Da diese Ergebnisse jedoch von großer Wichtigkeit für diese Arbeit sind, wurden sie trotzdem aufgenommen.

---

### 3.8.1 Cyclovoltammetrie

---

Mit der Cyclovoltammetrie werden elektrochemische Eigenschaften von Flüssigkeiten untersucht. Dazu werden eine Arbeitselektrode und eine Referenzelektrode in die Flüssigkeit eingetaucht und über einen äußeren Stromkreislauf verbunden. Soll ein Stoff untersucht werden, der nicht als Flüssigkeit vorliegt, so wird er in einer Lösung verdünnt. Zwischen den Elektroden wird nun mit konstanter Geschwindigkeit eine Potentialdifferenz auf- und anschließend wieder abgebaut. Dadurch kommt es an der Arbeitselektrode zur Oxidation bzw. Reduktion des in der Lösung enthaltenen Stoffes und es fließt ein Strom über den äußeren Stromkreislauf. Die Stromstärke wird dabei durch das Konzentrationsgefälle auf der einen Seite und die Dicke der Diffusionsschicht auf der anderen Seite bestimmt. Der Strom wird nun in Abhängigkeit von der Zeit und damit des angelegten Potentials gemessen. Die

aus Hin- und Rückreaktion gemittelten Lagen der Extrema in der Stromstärke geben dann Aufschluss über die Oxidations- und Reduktionspotentiale des untersuchten Stoffes. Bei einem reversiblen Vorgang sind diese gemittelten Lagen der Extrema von der Konzentration des Stoffes in der Lösung und von der Potentialänderungsgeschwindigkeit unabhängig, sodass mit vergleichsweise wenig Aufwand grundlegende Informationen gewonnen werden können. Weiterführende Informationen zur Cyclovoltammetrie können der Literatur entnommen werden [90, 91].

Die Cyclovoltammetrie-Messungen wurden in Würzburg von Sabin Suraru durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem elektrochemischen Analysator des Typs EC Epsilon der Firma BAS Instruments aufgenommen. Als Referenzelektrode diente ein Platindraht, als Arbeitselektrode eine Platinscheibe. Die untersuchten Moleküle wurden in Dichlormethan in einer Konzentration von ungefähr  $10^{-4} \text{ mol/l}$  verdünnt. Die Messungen wurden gegen Ferrocen / Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) als Standard durchgeführt und anschließend mit dessen absoluten Elektrodenpotential von 4,8 eV [92] auf das Vakuumniveau bezogen.

Aus den Cyclovoltammogrammen wurden die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Moleküle bestimmt, indem wie allgemein üblich der Potentialmittelwert aus Hin- und Rückreaktion errechnet wurde. Das Oxidationspotential entspricht dann in erster Näherung dem HOMO-Zustand, das Reduktionspotential dem LUMO-Zustand des organischen Halbleiters. Diese Näherung vernachlässigt, dass das Koopman'sche Theorem hier nicht gilt, allerdings liefert diese Vorgehensweise einen guten ersten Wert für die Molekülorbitalpositionen, wenn ansonsten keine Informationen vorliegen. Da nicht alle Reaktionen reversibel waren, musste außerdem das Oxidationspotential teilweise aus dem Reduktionspotential und der optischen Lücke angenähert werden, was zumindest einen groben Anhaltspunkt für die HOMO-Position liefert.

### 3.8.2 $\mu\tau$ -Produkt

Die Beweglichkeit  $\mu$  und die Lebensdauer  $\tau$  von Ladungsträgern sind wichtige Parameter, die die Eigenschaften eines Halbleiters in Hinblick auf Ladungstransport und -rekombination wesentlich bestimmen und damit direkt den Wirkungsgrad einer Solarzelle beeinflussen [93]. Für die mit der Beweglichkeit direkt zusammenhängende Leitfähigkeit  $\sigma$  eines Halbleiters gilt generell

$$\sigma = e \cdot (n\mu_n + p\mu_p). \quad (3.56)$$

Dabei sind  $e$  die Elementarladung und  $n, p$  die Ladungsträgerdichten. In einem (n-)dotierten Halbleiter kann der Beitrag der Minoritäten (p) vernachlässigt werden kann, da er üblicherweise einige Größenordnungen geringer ist, sodass sich Gleichung 3.56 zu

$$\sigma \approx e \cdot n\mu_n \quad (3.57)$$

vereinfacht. Die durch die Bestrahlung des Halbleiters entstehende Photoleitfähigkeit durch die Majoritäten  $\sigma_{ph}$  kann analog mit der photogenerierten Ladungsträgerdichte  $\Delta n$  als

$$\sigma_{ph} = e \cdot \Delta n \cdot \mu_n \quad (3.58)$$

geschrieben werden. Die zusätzliche Elektronendichte lässt sich aus der Generationsrate  $G$  und der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  berechnen:

$$\Delta n = G \cdot \tau. \quad (3.59)$$

Die Bestimmung des  $\mu\tau$ -Produktes ist für die Majoritäten vergleichsweise einfach, da sie aus der Messung des Photostroms  $I_{ph}$  unter stationärem Licht (Steady State Photocurrent, kurz SSPC) be-

rechnet werden kann. Für eine Schicht mit einem Querschnitt  $A$  und einen Abstand  $l$  zwischen der Kontakten ergibt sich hier beim Anlegen einer Spannung  $U$  aus dem Photostrom die Photoleitfähigkeit

$$\sigma_{ph} = \frac{I_{ph} \cdot l}{A \cdot U}, \quad (3.60)$$

welche üblicherweise deutlich größer als die Dunkelleitfähigkeit ist. Die Generationsrate kann über die Bestrahlungsintensität und den Absorptionskoeffizienten berechnet werden, sodass das  $\mu\tau$ -Produkt der Majoritäten unter Berücksichtigung der Gleichungen 3.58 und 3.59 direkt aus dem Photostrom folgt:

$$\mu_n \tau = \frac{\sigma_{ph}}{e \cdot G} = I_{ph} \cdot \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{e \cdot U \cdot G}. \quad (3.61)$$

Für die Minoritäten wurde die sogenannte Steady State Photocurrent Grating-Methode (SSPG) entwickelt [94, 95], mit der das  $\mu\tau$ -Produkt ebenfalls unter Gleichgewichtsbedingungen gemessen werden kann. Dies hat den Vorteil, dass die Messung unter ähnlichen Umständen stattfindet, unter denen das Material später auch als Solarzelle eingesetzt werden soll, anders als dies mit der transienten Messung des Photostroms möglich ist.

Die SSPG-Methode basiert auf der Ladungsträgerdiffusion, die im stationären Zustand durch eine räumliche Modulation der Generationsrate entsteht. Dies wird durch zwei kohärente Laserstrahlen erreicht, die üblicherweise über einen Strahlteiler und Spiegel aus einem einzigen Laserstrahl mit polarisiertem Licht erzeugt werden. Die anschließende Überlagerung dieser Laserstrahlen erzeugt dann ein optisches Gitter. Durch eine zeitliche Variation eines der beiden Strahlen und eine Veränderung des Gitterperiode können sowohl die ambipolare Ladungsträgerdiffusionslänge als auch die Photoleitfähigkeit bestimmt werden. Beide Gleichungen enthalten als Variablen die  $\mu\tau$ -Produkte von Majoritäten und Minoritäten, die somit beide aus der Messung berechnet werden können. Weitere Details zur Berechnung finden sich beispielsweise in [96].

Die Messungen des  $\mu\tau$ -Produktes von  $\mu c\text{-Si:H}$  wurden in Oldenburg von Sven Burdorf durchgeführt. Die Anregung wurde mit einem linear polarisiertem HeNe-Laser 05-LHP-111-9 von Melles Griot durchgeführt. Zur Messung des Stromes wurde bei SSPC ein Electrometer 617 von Keithley verwendet, bei SSPG ein Lock-In-Verstärker SR810 von Stanford Research. Für den schematischen Aufbau wird auf [96] verwiesen. Die  $\mu c\text{-Si:H}$ -Proben wurden für die Messung mit zwei jeweils 5 mm langen Aluminiumkontakten im Abstand von  $350\mu\text{m}$  bedampft und dort kontaktiert. Der Lichteintritt erfolgte durch die Glasseite, die Probe befand sich für temperaturabhängige Messungen in einem Kryostaten.

---

### 3.8.3 Oberflächenphotospannung

---

Die Oberflächenphotospannung resultiert aus der lichtinduzierten Veränderung des Oberflächenpotentials eines Halbleiters. Kronik und Shapira [97] liefern eine ausführliche Beschreibung dieses Effektes.

Halbleiter können eine Bandverbiegung an der Oberfläche aufweisen. Der Grund hierfür liegt darin, dass die (mehr oder weniger) periodische Struktur des Halbleiters an der Oberfläche unterbrochen wird, sodass zusätzliche elektronische Zustände entstehen, die eine Potentialdifferenz an der Oberfläche verursachen können. Alternativ kann die Bandverbiegung auch durch einen zweiten Halbleiter auf der Oberfläche hervorgerufen werden. Obwohl es sich dann um eine Grenzfläche handelt, wird der Effekt bei dieser Messmethode trotzdem Oberflächenphotospannung genannt. Zusätzlich zur Bandverbiegung kann sich eine elektrische Doppelschicht ausbilden, die eine Potentialdifferenz induziert, welche sich von einer Bandverbiegung prinzipiell jedoch nur durch ihre verringerte Reichweite unterscheidet.

---

Wird der Halbleiter beleuchtet, so entstehen photogenerierte Ladungsträgerpaare, die durch verschiedene Mechanismen wie beispielsweise unterschiedliche Diffusionslängen der Ladungsträgerarten oder einen Gradienten im elektrochemischen Potential getrennt werden können. Dadurch ändert sich das Oberflächenpotential um die Oberflächenphotospannung, wobei die Änderung analog zu einem Plattenkondensator direkt proportional zur Anzahl der getrennten Ladungsträgerpaare und zu ihrem mittleren Abstand voneinander ist.

Die Oberflächenphotospannung kann für schnelle elektronische Prozesse ( $10^{-9} - 10^{-1} \text{ s}$ ) in der Kondensator-Konfiguration gemessen werden. Der Kondensator besteht in diesem Fall aus der Probe und einer Elektrode, die sich nahe der Probenoberfläche befindet. Durch Beleuchtung kann nun in der Probe eine Oberflächenphotospannung entstehen, die den Kondensator auflädt. Über einen Mikrofonverstärker werden die entstehenden Ausgleichsströme gemessen. Da sich der Kondensator dadurch mit zunehmender Beleuchtungsdauer neutralisiert, wird die Messung mit zerhacktem Licht und Lock-In-Technik durchgeführt. Aus dem Vorzeichen der Oberflächenphotospannung (+/–) ist ersichtlich, ob an der Oberfläche bei der Beleuchtung die Konzentration der Elektronen (–) oder der Löcher (+) gestiegen ist, und welche Ladungsträgersorte folglich über den Kontakt injiziert und abgeführt wurde.

Die Messungen wurden in Berlin von Thomas Dittrich an einem von ihm selbst aufgebauten Messplatz durchgeführt. Für die Messungen wurde das monochromatisierte Licht einer Xenon- und einer Halogenlampe bei einer Chopperfrequenz von 74 Hz verwendet.

---

# **Teil II.**

## **Ergebnisse und Diskussion**

---

---

## 4 Substrate

Zu Beginn des Ergebnisteils werden in diesem Kapitel die Substrate vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit für Beschichtungen und Grenzflächenuntersuchungen verwendet wurden.

---

### 4.1 Silizium

---

Für Komposite aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und organischen Farbstoffen ist die elektronische Anpassung an der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien von hoher Bedeutung. Daher wurde die Grenzfläche mit SXPS sehr genau untersucht. Es wurde erwartet, dass die Farbstoffe in den Kompositen auf einer Siliziumoberfläche aufwachsen, welche größtenteils mit Si-H-Bindungen abgesättigt ist [40]. Der HWCVD-Prozess bietet jedoch viele Unwägbarkeiten, sodass nicht von einer komplett reproduzierbaren  $\mu\text{c-Si:H}$ -Oberfläche ausgegangen werden konnte. Außerdem ist die HWCVD-Anlage ortsfest installiert, sodass Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung nur mit zuvor präparierten und an Luft transportierten  $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben möglich gewesen wären, was die Oberflächeneigenschaften drastisch verändert hätte. Daher wurden als Alternative einkristalline n-dotierte Silizium-Wafer verwendet, welche in (111)-Richtung orientiert sind und deren Oberfläche mit Wasserstoff terminiert und damit passiviert wurde, wie dies in Kapitel 2.1 beschrieben wurde.

---

#### 4.1.1 Si(111)-Wafer

---

Die Si(111)-Substrate wurden aus einseitig polierten 100 mm-Wafern der Firma IXYS herausgebrochen. Die Wafer waren laut Herstellerangaben  $290\mu\text{m}$  dick, mit Arsen n-dotiert und auf der polierten Oberfläche zusätzlich mit einer  $4\mu\text{m}$  dicken Schicht aus epitaktisch aufgewachsenem, mit Phosphor höher n-dotiertem Silizium versehen. Als spezifischer Widerstand ist vom Hersteller  $\rho = 0,56\Omega\text{cm}$  angegeben, was sich mit

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (4.1)$$

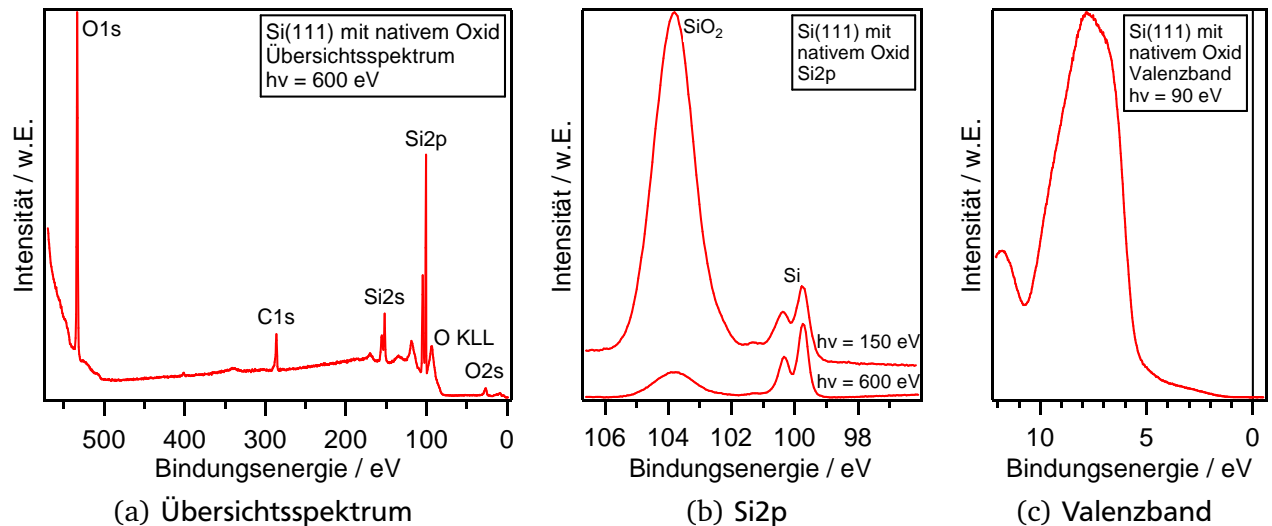
und Gleichung 3.57 direkt in eine Dotierkonzentration  $N_D = 7,7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  umrechnen lässt. Diese entspricht dabei der Ladungsträgerdichte  $n$ , da im n-dotierten Halbleiter

$$n \gg n_i \gg p = \frac{n_i^2}{n} \quad (4.2)$$

gilt, wobei die intrinsische Ladungsträgerdichte  $n_i$  eine Materialkonstante ist. Für Silizium ist  $n_i = 9,65 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$  [10]. Die theoretische Lage der Fermienergie  $E_F$  kann aus der Dotierkonzentration  $N_D$  in Bezug auf das Leitungsbandminimum  $LB$  berechnet werden [10]:

$$E_F = LB - kT \ln \left( \frac{N_C}{N_D} \right). \quad (4.3)$$

Dabei ist  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur und  $N_C = 2,8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  die effektive Zustandsdichte im Leitungsband [10]. Das Valenzbandmaximum  $VB$  befindet sich bei Raumtemperatur 1,12 eV unterhalb des Leitungsbandminimums, sodass zusammen mit der oben ermittelten Dotier-



**Abbildung 4.1.:** SXP-Spektren einer unbehandelten Si(111)-Probe.

konzentration die Lage des Fermi-niveaus zu 0,87 eV oberhalb des Valenzbandmaximums berechnet werden kann.

An Luft gelagertes Silizium ist mit einer dünnen Schicht aus nativem Oxid überzogen. Die hier verwendeten Wafer wurden im September 2000 hergestellt, sodass die Oxidschichtdicke als gesättigt angesehen werden kann. Eine SXP-Messung einer solchen Probe ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Im Übersichtsspektrum 4.1(a) ist gut zu erkennen, dass die Photoemission außer der Verunreinigung mit Kohlenstoff nur Silizium und Sauerstoff zeigt. Das Si2p-Spektrum in Abbildung 4.1(b) wurde sowohl mit  $h\nu = 600$  eV als auch mit  $h\nu = 150$  eV aufgenommen, um eine möglichst hohe Oberflächensensitivität zu erreichen. Neben dem deutlich aufgespaltenen Si2p-Dublett bei einer Bindungsenergie um 100 eV ist die oxidierte Komponente bei einer Bindungsenergie von 104 eV zu sehen. Bei der Messung mit  $h\nu = 150$  eV nimmt deren Intensität stark zu, wodurch die gesteigerte Oberflächensensitivität eindrucksvoll belegt werden kann. Aus der experimentell bestimmten Lage der Si2p<sub>3/2</sub>-Emission von 99,74 eV und der publizierten Differenz zwischen Si2p<sub>3/2</sub> und Valenzbandmaximum von 98,74 eV [98, 99] ergibt sich die experimentell bestimmte Lage der Fermienergie zu 1,00 eV oberhalb des Valenzbandmaximums. Dieser Wert weicht um 0,13 eV von der aus der Dotierkonzentration berechneten Lage ab und lässt darauf schließen, dass die Fermienergie durch das Oxid an der Oberfläche verschoben ist. Das Valenzband in Abbildung 4.1(c) schließlich zeigt eine starke Emission zwischen 5 – 10 eV, die der O2p-Emission zugeschrieben werden kann [100, 101].

Die Dicke der Oxidschicht  $d_{\text{SiO}_2}$  lässt sich aus der SXP-Messung bestimmen. Dabei wird auf Gleichung 3.37 zurückgegriffen, aus der eine Oxidschichtdicke von 1,78 nm folgt. Die verwendeten Parameter sind verschiedenen Literaturstellen entnommen und in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Himpel et al. [102] berechnen die Oxidschichtdicke nach einer mit Gleichung 3.37 vergleichbaren Formel und geben zusätzlich noch für verschiedene Photonenenergien Werte für die Parameter  $\sigma$  und  $\lambda$  an, allerdings nicht für die hier verwendeten 150 eV. Die nächstliegende Energie beträgt 145 eV, die Parameter hierfür sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Bei der Verwendung dieser Parameter errechnet sich eine Oxidschichtdicke von 1,06 nm, was deutlich vom zuvor berechneten Resultat abweicht. Der wesentliche Unterschied im Vergleich zum vorherigen Parametersatz liegt darin, dass sich der Wirkungsquerschnitt für die oxidierte Komponente deutlich von der metallischen Komponente unterscheidet. Als Begründung hierfür wird eine Resonanz im Wirkungsquerschnitt von SiO<sub>2</sub> angegeben, auf die jedoch nicht weiter eingegangen wird. Da sich auch in weiteren Literaturstellen unterschiedliche Wirkungsquerschnitte für die oxidierte und die metallische Komponente eines Orbitals finden [103, 104], scheint dieser Ansatz ebenfalls seine Berechtigung zu haben. Daraus lässt sich

**Tabelle 4.1.:** Parameter zur Berechnung der Oxidschichtdicke.

	Si	SiO <sub>2</sub>
Intensität aus der Messung	1355	11576
Silizium-Atomdichte / cm <sup>-3</sup> [102]	$5,00 \times 10^{22}$	$2,28 \times 10^{22}$
$\sigma$ ( $h\nu = 150$ eV) / Mb [58]	5,09	5,09
$\lambda$ ( $h\nu = 150$ eV) / nm [55, 56]	0,407	0,792

**Tabelle 4.2.:** Alternative Parameter zur Berechnung der Oxidschichtdicke aus [102].

	Si	SiO <sub>2</sub>
$\sigma$ ( $h\nu = 145$ eV)	1 : 2	
$\lambda$ ( $h\nu = 145$ eV) / nm	0,33	0,63

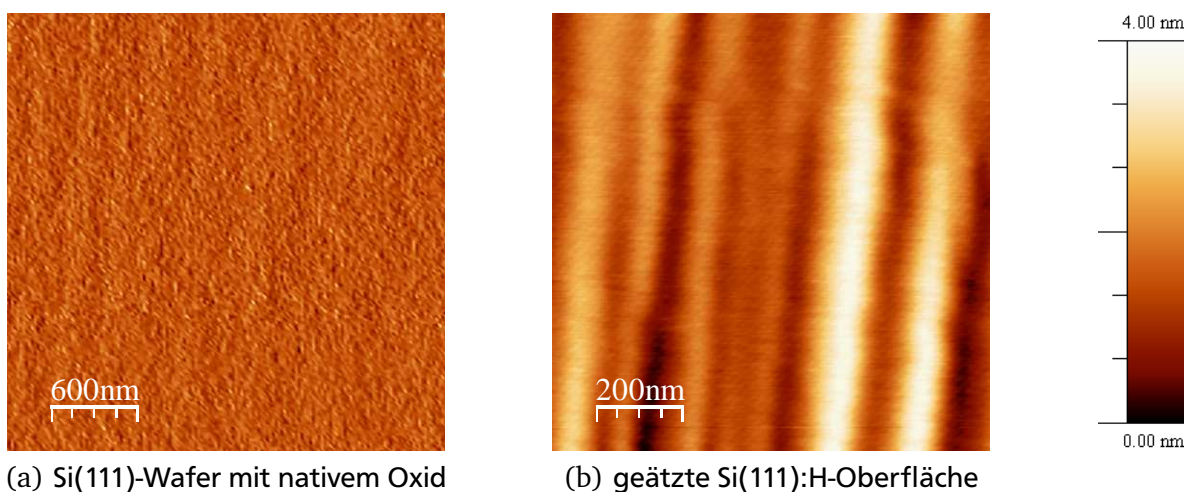
ableiten, dass der größte Fehler in der Berechnung der Oxidschichtdicke in der geeigneten Wahl der Parameter liegt. Die hier berechneten Werte für die Dicke des nativen Oxids von Silizium decken sich aber mit Literaturangaben, die sich im Bereich von 0,6 – 3 nm bewegen [33, 37, 105–107].

#### 4.1.2 Charakterisierung der Si(111):H-Oberfläche

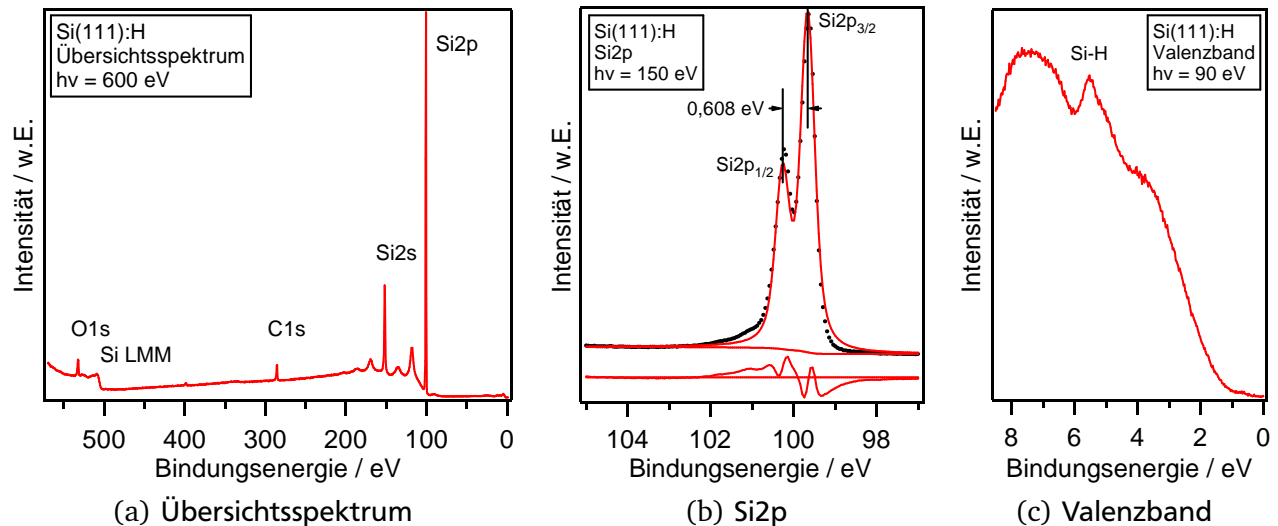
Die Si(111):H-Oberfläche wurde nach der Präparation auf ihre Güte untersucht. Dazu kamen verschiedene Messmethoden zum Einsatz. Als erstes wurde mit AFM im geregelten Kontakt-Modus die Oberflächentopographie untersucht. Dies ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Auf einer polierten Si(111)-Oberfläche sind keine Strukturen zu erkennen. Nach dem Ätzen zeigen sich dann entlang des sogenannten Miscuts<sup>1</sup> Stufen, die im vorliegenden Fall bis zu 150 nm breit und bis zu 2 nm hoch sind. Daraus lässt sich ein nomineller Miscut von ca. 0,8° berechnen.

Nachdem mit den AFM-Aufnahmen gezeigt werden konnte, dass die erwartete Oberflächentopographie mittels Ätzen in Ammoniumfluorid hergestellt werden konnte, wurden die elektronischen Eigenschaften mit Photoemissions-Messungen untersucht. In Abbildung 4.3 sind die Spektren einer Si(111):H-Probe zu sehen, die sich von der zuvor in Abbildung 4.1 gezeigten Probe mit nativem Oxid

<sup>1</sup> Als Miscut eines Wafers wird der Winkel zwischen der Schnittrichtung und der nominellen Ausrichtung eines Einkristalls bezeichnet.

**Abbildung 4.2.:** AFM-Aufnahmen der Si(111)-Oberfläche, gemessen im geregelten Kontakt-Modus.





**Abbildung 4.3.:** XPS-Aufnahmen einer geätzten Si(111):H-Probe. (a) Im Übersichtsspektrum sind die zu erwartenden Emissionslinien des Silizium zu sehen. Zusätzlich tauchen durch Verunreinigungen mit Kohlenwasserstoffen und Suboxiden noch die C1s- und O1s-Linien auf. (b) Im Detailspektrum der Si2p-Emissionslinie wird die Spin-Bahn-Aufspaltung deutlich sichtbar. (c) Im Valenzbandspektrum wird die Emission bei 5 – 6 eV der Si-H-Bindung zugeschrieben. Das Valenzbandmaximum kann aufgrund der Dispersion nicht direkt bestimmt werden, sodass es über das Maximum der Si2p-Emission errechnet wird.

deutlich unterscheiden. Das Übersichtsspektrum in Abbildung 4.3(a) wurde bei der Photonenenergie  $h\nu = 600$  eV aufgenommen und zeigt deutlich die zu erwartenden Emissionslinien des Siliziums. Zusätzlich sind anhand der C1s- und O1s-Emissionen noch Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe und Suboxide nachweisbar.

Das Si2p-Spektrum in Abbildung 4.3(b) wurde wieder mit  $h\nu = 150$  eV aufgenommen, um eine möglichst hohe Oberflächensensitivität zu erreichen. Das Dublett wird deutlich aufgelöst, zusätzlich sind einige Suboxide im Bereich von 101 – 102 eV sichtbar. Die Bildung von Suboxiden geschieht nach der Wasserstoffterminierung innerhalb kurzer Zeit in starker Abhängigkeit von Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit [33] und ist für eine *ex situ* präparierte Oberfläche kaum zu vermeiden.

Aus der experimentell bestimmten Lage der Si2p<sub>3/2</sub>-Emission von 99,66 eV und der publizierten Differenz zwischen Si2p<sub>3/2</sub> und Valenzbandmaximum von 98,74 eV [98, 99] ergibt sich die experimentell bestimmte Lage der Fermienergie zu 0,92 eV oberhalb des Valenzbandmaximums. Dieser Wert weicht lediglich um 0,05 eV von der berechneten Lage ab und ist damit im Bereich der erreichbaren Messgenauigkeit der Photoemission. Die Kurvenanpassung der Emissionslinie zeigt einen relativ großen Fehler, da hier Suboxide nicht berücksichtigt wurden. Zusätzlich wird der Fit durch das Festhalten des Abstandes zwischen der Si2p<sub>1/2</sub>- und der Si2p<sub>3/2</sub>-Emission von 0,608 eV [99] und dem festgelegten Intensitätsverhältnis dieser beiden Komponenten von 1:2 weiter erschwert. Für die Photoemissions-Messung der Si2p-Linie mit Röntgenröhren fand Scofield ein etwas erhöhtes Verhältnis im Wirkungsquerschnitt von 0,51 [108], welches sich jedoch aufgrund der hier abweichenden Photonenenergie nicht direkt in die Kurvenanpassung übertragen lässt. Außerdem ist eine gute Kurvenanpassung der Si2p-Emission für eine saubere Si(111):H-Oberfläche nur mit mindestens zwei zusätzlichen Komponenten möglich, da die Si-H-Bindung [34, 109, 110] und Atome der Atomlage direkt unterhalb der Oberfläche [110] gegenüber den Silizium-Atomen im Volumen leicht verschobene Komponenten erzeugen.

Das Valenzbandspektrum in Abbildung 4.3(c) wurde mit  $h\nu = 90$  eV aufgenommen. Bei einer Bindungsenergie von 5 – 6 eV ist eine deutliche Emission zu sehen, die der Si-H-Bindung zugeschrieben

**Tabelle 4.3.:** Parameter zur Berechnung der Bedeckung des Silizium-Substrates mit Adsorbaten.

Emissionslinie	Si2p	C1s		O1s
Modifikation	(111)	Graphit	Methan	SiO <sub>2</sub>
$I$ / normiert	1,000	0,069		0,079
$n$ / $10^{22} \text{ cm}^{-3}$	5,00 [102]	11,34 <sup>a</sup>	2,29 <sup>b</sup>	4,56 [102]
$\sigma$ / Mb [58] <sup>c</sup>	0,201	0,196		0,480
$\lambda$ / nm [55, 56] <sup>d</sup>	1,454	1,159	1,199 <sup>e</sup>	0,748
$d$ / nm	0,314 <sup>f</sup>	0,335 [118]	0,332 [119]	0,4 [120]

<sup>a</sup> Aus der Dichte eines Graphit-Einkristalls von  $2,26 \text{ g/cm}^3$  folgt zusammen mit  $d$  die Atomdichte.

<sup>b</sup> Die Belegung einer Si(111):H-Oberfläche mit Methan von  $7,60 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  [114] multipliziert mit  $d$  ergibt die Atomdichte. Wird sie stattdessen aus der Gitterkonstante des fcc-Einkristalls von Methan [115] berechnet, ergibt sich eine Atomdichte von  $2,01 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Beide Werte gelten streng genommen nur für festes Methan, also für Temperaturen unterhalb von 20,4 K [115].

<sup>c</sup>  $\sigma$  ist der Literatur [58] entnommen für  $h\nu = 600 \text{ eV}$  und unter Berücksichtigung des Asymmetrieparameters für Synchrotronstrahlung  $\beta_{nl}$  modifiziert (vgl. Kapitel 3.1.3).

<sup>d</sup>  $\lambda$  berechnet [55, 56] für  $h\nu = 600 \text{ eV}$ .

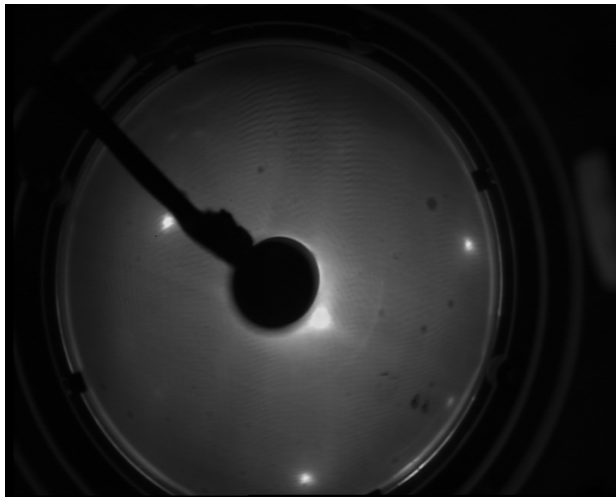
<sup>e</sup> Für die Berechnung von  $\lambda$  wird die Dichte und die Bandlücke benötigt. Die Dichte ist über die Atomdichte gegeben, für die Bandlücke wurden verschiedene Werte eingesetzt: Mindestens  $1308 \text{ cm}^{-1} = 0,16 \text{ eV}$  für die erste Absorptionsbande [116] bis höchstens 8,6 eV für die einsetzende UV-Absorption [117]. Dies führt für  $\lambda$  zu einem möglichen Bereich von 1,199 – 1,768 nm, dessen volle Ausschöpfung auf die Berechnung der Bedeckung aber nur wenig Einfluss hat.

<sup>f</sup> Berechnet aus der Gitterkonstanten von Silizium [10].

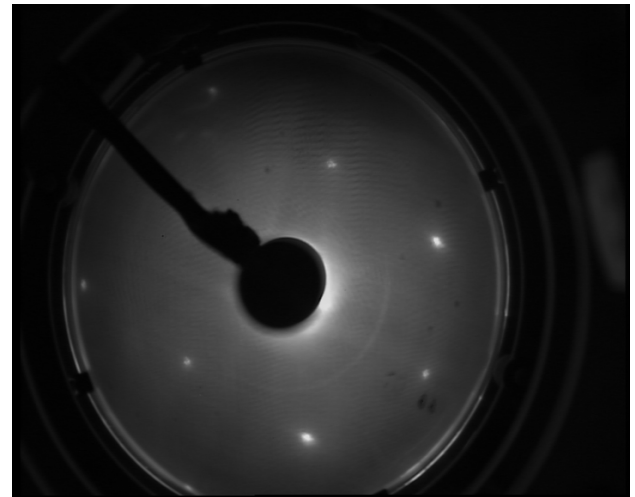
wird [111–113]. Dies lässt sich als Beleg für die Wasserstoffterminierung deuten. Allerdings ist bei der Zuordnung Vorsicht angebracht, da sowohl Position als auch Form der Emission eine starke Dispersion zeigen, die von der Kristallorientierung und dem Emissionswinkel abhängen [112]. Die Valenzbandkante kann aufgrund der Dispersion nur in winkelabhängigen Messungen bestimmt werden, sodass ihre Lage wie oben beschrieben über die Si2p<sub>3/2</sub>-Emission berechnet wird.

Aus den XPS-Messungen kann mit Hilfe des in Kapitel 3.1.4 aufgestellten Modells die Bedeckung des Substrates mit den Verunreinigungen bestimmt werden. Dabei wurden in die Gleichungen 3.26 und 3.27 für die Konstanten  $n$ ,  $\sigma$ ,  $\lambda$  und  $d$  die Werte aus Tabelle 4.3 eingesetzt. Für die Atomdichten wurden für Silizium und Sauerstoff Literaturwerte für Si(111) und Siliziumdioxid auf Si(111) benutzt [102]. Bei Kohlenstoff ist die Beschaffung angemessener Parameter schwierig: Es ist nicht genau klar, welche Adsorbate für die C1s-Emission verantwortlich sind, allerdings werden im Allgemeinen Kohlenwasserstoffe aus der Luft für die Verunreinigungen verantwortlich gemacht. Deshalb wurde hier sowohl Methan als Kohlenwasserstoff mit dem größten Anteil an der Luft als auch mit festem Kohlenstoff (Graphit) gerechnet. Für Methan liegen keine Daten für die Atomdichte einer Monolage auf Silizium vor, und die Dichte im Gas ist offensichtlich eine starke Unterschätzung. Daher wurde über Parameter von festem Methan, welches bei Temperaturen unterhalb 20,4 K [115] entsteht, eine Näherung versucht. Auf der anderen Seite ist die Bildung von Graphit auf der Oberfläche unwahrscheinlich. Die wahren Werte bewegen sich wahrscheinlich innerhalb dieser beiden Näherungen.

Die Messung erfolgte in der SoLiAS unter einem Winkel  $\gamma = 72^\circ$  zur Probenoberfläche und  $\vartheta = 45^\circ$  zur Polarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung. Daraus errechnet sich eine Bedeckung mit Suboxiden von 13 – 15 % und mit Kohlenstoff von 14 % oder alternativ mit Kohlenwasserstoffen von 40 – 60 %. Die Oberfläche ist also zu einem mehr oder weniger großen Teil mit Verunreinigungen bedeckt, allerdings führen diese nicht zu einem Pinning des Fermilevels an der Oberfläche, wie oben gezeigt werden konnte.



(a) 51 eV



(b) 80 eV

**Abbildung 4.4.:** LEED-Aufnahmen der Si(111):H-Oberfläche bei unterschiedlichen Elektronenenergien.

Eine Entfernung der restlichen Verunreinigungen durch weitere Behandlungsschritte im UHV war nicht erfolgreich. So wurde unter anderem versucht, das geätzte Substrat zu heizen, was für Temperaturen knapp über 400 °C auch zu einer Abnahme der C1s-Emission führte. Allerdings ist zu befürchten, dass dabei die Wasserstoffterminierung ebenfalls gestört wird, da Wasserstoff von einer Si(111):H-Oberfläche oberhalb einer Temperatur von 400 °C desorbiert und das Fermilevel gepinnt wird [100]. Heizen in molekularem Wasserstoff bei moderateren Temperaturen führte nicht zu weiteren Verringerungen der Verunreinigungen, wie dies auch in der Literatur beschrieben wird [121]. Mit atomarem Wasserstoff hingegen wäre prinzipiell eine langsame Entfernung der Verunreinigungen möglich [122], was allerdings einen erheblichen zusätzlichen apparativen Aufwand bedeutet hätte und nur schwer am Synchrotron zu implementieren gewesen wäre. Nicht zuletzt liefert nasschemisch präpariertes Si(111):H in Photoemissionsspektren die schmalsten Linien [109], was auf höchste Oberflächengüte schließen lässt. Daher wurden die Si(111):H-Oberflächen in dem hier vorgestellten Zustand für die Grenzflächenuntersuchungen weiterverwendet.

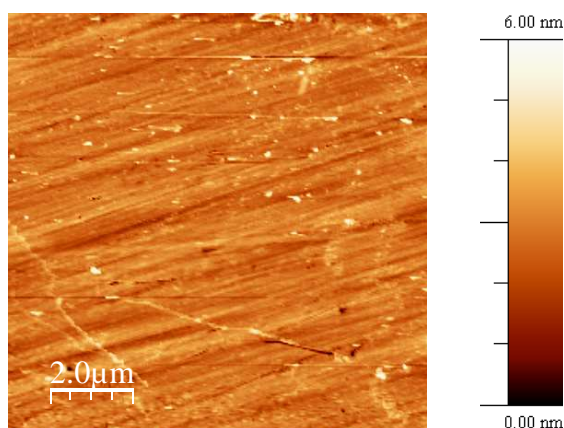
Eine weitere geätzte Siliziumprobe wurde an der SoLiAS mit LEED untersucht, um die 1×1-Rekonstruktion der Oberfläche nachzuweisen. Dies ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Im Bereich von 51 - 122 eV wurden mehrere Aufnahmen gemacht, bei denen anschließend der Untergrund abgezogen wurde. Dabei konnte zunächst beobachtet werden, wie mit zunehmender Elektronenenergie und damit abnehmender de Broglie-Wellenlänge die Beugungsreflexe näher aneinander rücken. Anhand des scharfen Kontrastes ist erkennbar, dass die Oberfläche weitestgehend sauber ist, da für die rückgestreuten Elektronen noch mehr als für Photoelektronen die vergleichsweise geringe mittlere freie Weglänge im Material nur Informationen über die oberflächennahen Atome zulässt. Wird die Ordnung der Atome an der Oberfläche durch Adsorbate stark gestört, so werden die Reflexe zunächst unscharf und verschwinden schließlich. Die (111)-Orientierung ist an der 3- bzw. 6-zähligen Symmetrie zu erkennen. Außerdem ist die 1×1-Rekonstruktion daran zu erkennen, dass die Beugungsreflexe ein geordnetes Gitter in 3- bzw. 6-zähliger Symmetrie bilden, ohne dass dazwischen zusätzlich schwächere Reflexe auftreten (vergleiche beispielsweise [113]).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die geätzten Siliziumwafer die (111)-Orientierung mit der gewünschten 1×1-Rekonstruktion zeigen und dabei eine glatte Oberfläche besitzen. Die Wasserstoffterminierung ist flächendeckend vorhanden, die Bedeckung mit Verunreinigungen beträgt je nach Wahl der Parameter für die Rechnung weniger als 0,3 Monolagen und das Fermilevel ist an der Oberfläche nicht gepinnt.

## 4.2 Glas

Zu Beginn der Beschichtungen wurde 1 mm starkes Corning Glas 7059 verwendet, da dieses von den Projektpartnern aus Oldenburg als Standardsubstrat gewünscht wurde. Nach einem knappen Jahr verlangten die Projektpartner aus Berlin die Verwendung von Quarzglas. Dabei handelte es sich um beidseitig poliertes Q2 Quarzglas der Firma Hellma mit einer Stärke von  $(0,56 \pm 0,014)$  mm. Auf diesem Glas wurden Silizium-, Farbstoff- und Kompositschichten hergestellt, mit verschiedenen Messmethoden analysiert und dann von den Projektpartnern weiter untersucht. Eine AFM-Aufnahme der Quarzglas-Oberfläche, wie sie in Abbildung 4.5 zu sehen ist, zeigt sehr deutlich, dass die Oberfläche deutlich glatter als die angegebene Ungenauigkeit ist. Letztere bezieht sich damit wohl eher auf die Gesamtdicke der Substrate als auf deren Oberflächenrauheit, die hier lediglich 0,5 nm beträgt. Die kleinen Erhebungen in der Aufnahme werden Verunreinigungen zugeschrieben, die längeren Linien können Kratzer auf der Oberfläche sein, die durch das Polieren und / oder die anschließende Behandlung zustande gekommen sind.

**Abbildung 4.5:** AFM-Aufnahmen der Quarzglas-Oberfläche, gemessen im geregelten Kontakt-Modus.



## 4.3 Mit TCO beschichtetes Glas

Zur elektrischen Vermessung der Schichten müssen diese auf Vorder- und Rückseite kontaktiert werden, da die laterale Leitfähigkeit des  $\mu\text{c-Si:H}$  und der Farbstoffe nicht groß genug ist, um ohne weitere Hilfsmittel Messungen entlang der Schicht durchzuführen. Daher sind flächige elektrische Kontakte erforderlich, wobei auf mindestens einer Seite ein transparenter Kontakt benötigt wird, um Licht in die Schicht einkoppeln zu können. Eine Materialklasse, die den gewünschten Anforderungen genügt, sind TCOs. Es wurden mehrere TCOs verwendet, die in Tabelle 4.4 zusammengefasst sind.

**Tabelle 4.4.:** Übersicht über verwendeten TCOs.

TCO	Substrat	Substratdicke	Hersteller
ITO <sup>a</sup>	Glas	1 mm	Merck
p-a-SiC:H <sup>b</sup>	Corning Eagle 2000	1 mm	Forschungszentrum Jülich
FTO <sup>c</sup> (TEC 7)	Kalk-Natron-Glas	3 mm	Pilkington
FTOwB <sup>d</sup> (TEC 15)	Kalk-Natron-Glas	3 mm	Pilkington
AZO <sup>e</sup>	Schott Boro 33	3,3 mm	Schott

<sup>a</sup> Indium Tin Oxide = Zinn-dotiertes Indiumoxid.

<sup>b</sup> p-dotiertes amorphes hydriertes Siliziumkarbid auf Zinkoxid.

<sup>c</sup> Fluorine doped Tin Oxide = Fluor-dotiertes Zinnoxid.

<sup>d</sup> FTO with buffer = FTO mit zusätzlicher Pufferschicht aus Zinnoxid.

<sup>e</sup> Aluminium doped Zinc Oxide = Aluminium-dotiertes Zinkoxid.

## 5 Farbstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Farbstoffe von den Projektpartnern aus Würzburg entwickelt. Der Syntheseprozess für eines der Moleküle ist in einer gemeinsam veröffentlichten Abhandlung [123] beschrieben und für die anderen Perylen-Derivate ähnlich. Nach einer ersten Charakterisierung im Syntheselabor mit optischer Spektroskopie und Cyclovoltammetrie an den Molekülen in Lösung wurden die Farbstoffe als Pulver nach Darmstadt versandt und hier weiter untersucht. Dabei war die Vorgehensweise für jeden Farbstoff im Prinzip identisch: Zunächst wurde das Farbstoffpulver in eine Knudsenzelle eingefüllt, welche dann in der UHV-Dampfkammer am DAISY-MAT eingebaut wurde. Da die meisten der Farbstoffe für das Projekt eigens entwickelt wurden, lagen keine Informationen zur Sublimationstemperatur vor, sodass diese mit Hilfe einer Ratenkalibration bestimmt werden musste. Anschließend wurden Farbstoffschichten hergestellt, die mit verschiedenen Methoden untersucht wurden. Dabei kamen im Wesentlichen Photoemission, optische Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie zum Einsatz. Zuletzt wurden die hergestellten Farbstoffschichten an die Projektpartner in Oldenburg weitergeleitet, damit diese weitere Untersuchungen vornehmen konnten. Im Folgenden werden nun die Farbstoffe und die ermittelten Eigenschaften vorgestellt.

### 5.1 Cl<sub>4</sub>MePTCDI

Zu Beginn wurde ein Perylen-Derivat verwendet, welches in der Literatur schon beschrieben wurde [124]. Es handelte sich dabei um chloriertes Methyl-PTCDI (N,N'-dimethyl-1,6,7,12-tetrachloro-perylene-tetracarboxylic acid diimide = Cl<sub>4</sub>MePTCDI, Summenformel C<sub>26</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) mit einem Molekulgewicht von 556,18 %mol. Die Strukturformel ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des in Dichlormethan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gelösten Moleküls wurden im Syntheselabor gemessen und sind in Abbildung 5.2 zu sehen. Das Maximum der Absorption liegt bei 518 nm (entspricht 2,39 eV), das Maximum der Emission bei 546 nm (entspricht 2,27 eV). Die optische Lücke wird üblicherweise durch den Schnittpunkt dieser beiden Kurven gegeben und liegt für Cl<sub>4</sub>MePTCDI bei 529 nm, in der Auftragung gegen die Energie bei 2,35 eV.

Das Cyclovoltammogramm des in Dichlormethan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gelösten Moleküls, gemessen gegen Ferrocen / Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>), wurde im Syntheselabor aufgenommen und ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Für die Reduktion wurden  $E_{1/2}^{red}(X/X^-) = -0,85$  eV gemessen. Daraus ergibt sich zusammen mit dem absoluten Elektrodenpotential des Standards Ferrocen / Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) von 4,8 eV [92] für Cl<sub>4</sub>MePTCDI eine Elektronenaffinität von 3,95 eV. Da die Reaktion nicht reversibel war,

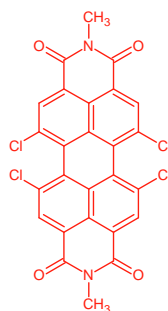
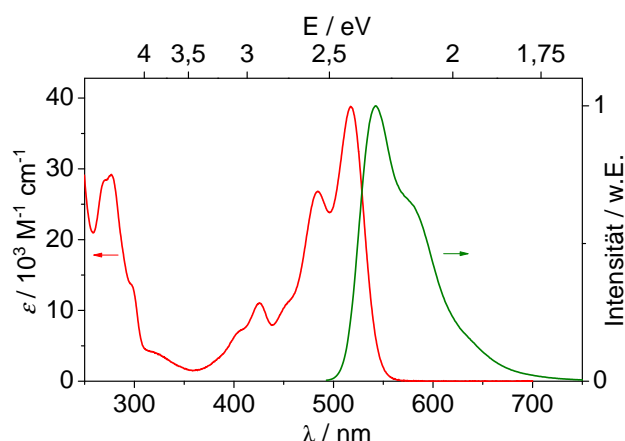
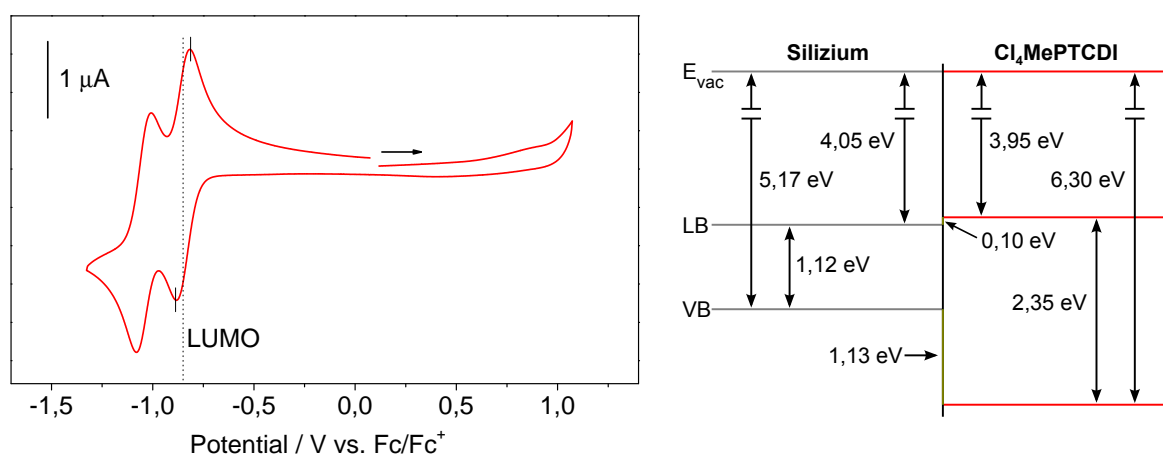


Abbildung 5.1.: Strukturformel von Cl<sub>4</sub>MePTCDI.



**Abbildung 5.2.:** Absorptionsspektrum (rot) und Fluoreszenzspektrum (grün) von  $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ -Molekülen in Dichlormethan.



**Abbildung 5.3.:** Cyclovoltammogramm von  $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$  in Dichlormethan, gemessenen gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Rechts die daraus folgende Grenzfläche zu Silizium (Werte aus [10]) im Anderson-Modell [125].

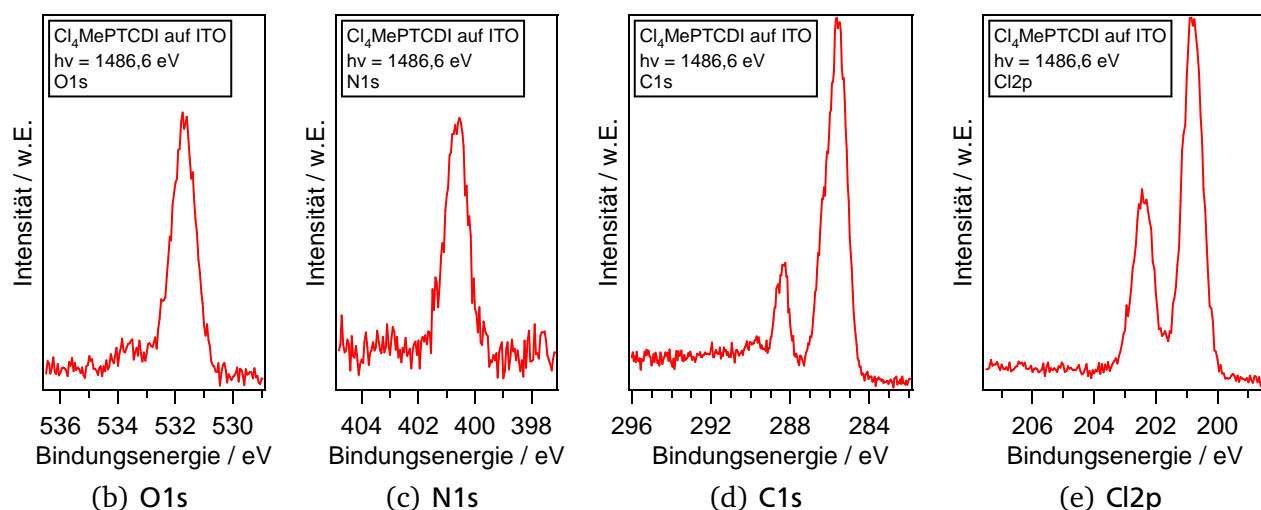
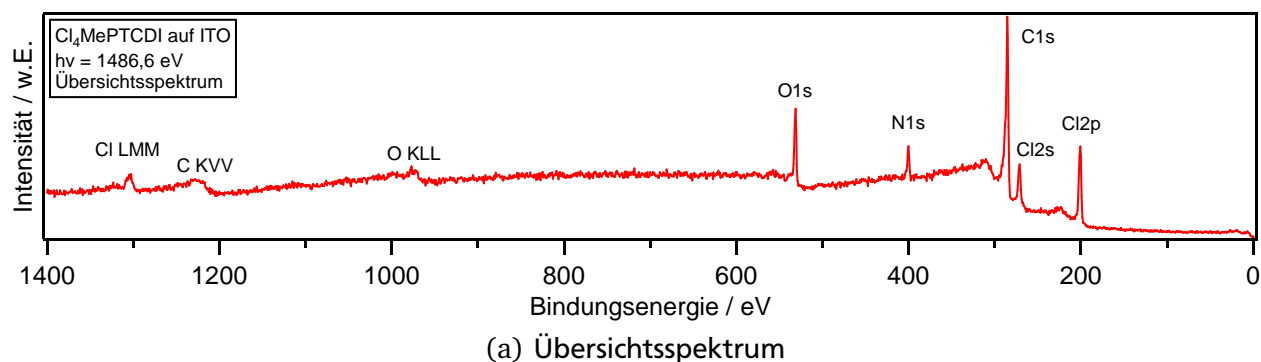
konnte die Oxidation nicht vermessen werden. Wird die optische Lücke zum Reduktionspotential hinzugerechnet, kann das Ionisationspotential in erster Näherung mit 6,30 eV angegeben werden. Im Anderson-Modell [125] ergibt sich damit eine sehr geringe Leitungsbanddiskontinuität zum Silizium von lediglich 0,10 eV, während die Valenzbanddiskontinuität mit 1,13 eV sehr groß ist. Die energetische Lage der Molekülorbitale bezogen auf die Silizium-Bandkanten ist also stark asymmetrisch.

Über den empirisch bestimmten Zusammenhang zwischen Cyclovoltammetrie und Photoemission

$$E_{\text{HOMO}} = -1,4 \times eV_{\text{CV}} - 4,6 \text{ eV} \quad (5.1)$$

aus [92] kann die Einsatzkante des HOMO  $E_{\text{HOMO}}$  in der UPS-Messung abgeschätzt werden. Dabei ist  $e$  die Elementarladung und  $V_{\text{CV}}$  das gegen die Referenzelektrode gemessene Potential für die HOMO-Position. Für  $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$  ergibt sich damit eine HOMO-Einsatzkante von 6,70 eV und dementsprechend im Anderson-Modell eine vergleichsweise große Diskontinuität zum Valenzband des Silizium von 1,53 eV.

Die Ratenkalibration ergab, dass  $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$  bei einem Abstand von 15 cm zwischen Substrat und Oberkante der Verdampfungsquelle und bei einer Quellentemperatur von 130 °C mit einer Rate von 1 nm/min aufwächst. Das Photoemissionsspektrum einer 12 nm dicken Farbstoffschicht, aufgewach-



**Abbildung 5.4.:** Photoemissionsspektren einer  $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ -Schicht.

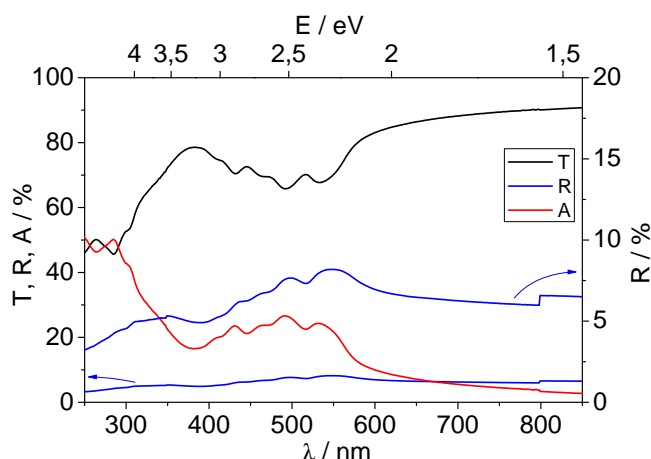
sen auf einem ITO-Substrat, ist in Abbildung 5.4 zu sehen. Eine Vermessung mit UPS war aufgrund eines Defektes am DAISY-MAT nicht möglich, sodass hier keine Informationen über die Positionen der Sekundärelektronenkante und des HOMO-Zustandes und damit über die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential vorliegen.

Im Übersichtsspektrum in Abbildung 5.4(a) finden sich die Emissionen aller Elemente wieder, die nach der Molekülformel zu erwarten sind. Die Substratmission, die von den  $\text{In}3d$ -Linien bei einer Bindungsenergie um 450 eV dominiert wird, ist verschwunden, sodass von einer dichten Schicht ausgegangen werden kann. Das  $\text{O}1s$ -Detailspektrum in Abbildung 5.4(b) zeigt neben der Hauptlinie noch eine weitere schwache Emission, die um ungefähr 2 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist und einem Shake-up-Satelliten zugeschrieben werden kann. Das  $\text{N}1s$ -Detailspektrum in Abbildung 5.4(c) zeigt keine Auffälligkeiten, lediglich ein im Vergleich zu den anderen Detailspektren erhöhtes Rauschen, welches der Tatsache zuzuschreiben ist, dass in jedem Molekül lediglich 2 von insgesamt 46 Atomen Stickstoffatome sind. Daher ist hier ein Shake-up-Satellit nicht einwandfrei feststellbar, auch wenn die Struktur bei einer Bindungsenergie von 403 eV dies nahelegt. Das  $\text{C}1s$ -Detailspektrum in Abbildung 5.4(d) zeigt zwei Linien, die unterschiedlichen Atomen im Molekül zugeordnet werden können: Die Elektronen der Kohlenstoffatome in den Carbonylgruppen sind durch den Sauerstoff stärker gebunden und dadurch zu höheren Bindungsenergien verschoben. Chlor besitzt ebenfalls eine vergleichsweise hohe Elektronegativität, die jedoch nur wenig größer als die Elektronegativität des Kohlenstoffes ist, sodass die Emission der an Chlor gebundenen Kohlenstoffatome in der Hauptemission als Schulter auf der hochenergetischen Seite zu erkennen ist. Damit ergibt sich theoretisch ein Intensitätsverhältnis von  $4:22 = 1:5,5$  zwischen den beiden Emissionslinien. Dies wird durch den experimentellen Befund von 1:5,54 exzellent bestätigt und weist darauf hin, dass das Mo-



**Tabelle 5.1.:** Stöchiometrieüberprüfung aus den Photoemissionsspektren von Cl<sub>4</sub>MePTCDI.

Atom	C	O	Cl	N
Emissionslinie	C1s	O1s	Cl2p	N1s
ASF aus [51]	0,296	0,711	0,770	0,477
Atome / Molekül	26	4	4	2
gemessene Intensität	4204	1599	1703	537
Intensität normiert auf C	1,00	1,03	1,01	1,03



**Abbildung 5.5.:** Transmission, Reflexion und daraus berechnete Absorption einer Cl<sub>4</sub>MePTCDI-Schicht. Da die Reflexion relativ niedrig ist, wurde sie zusätzlich auf der zweiten Achse noch einmal vergrößert dargestellt.

lekül seine Struktur bei der Sublimation beibehält. Auch hier kann die Struktur bei 290 eV einem Shake-up-Satelliten zugeschrieben werden, wobei weitere vorhandene Satelliten eventuell von den Hauptlinien überdeckt sein könnten. Im Cl2p-Detailspektrum in Abbildung 5.4(e) schließlich ist das Dublett mit einer Aufspaltung von 1,60 eV deutlich aufgelöst. Das Intensitätsverhältnis beträgt hier 0,49, was nur minimal vom theoretisch zu erwartenden Wert von 1:2 abweicht. Ein Shake-up-Satellit ist hier nicht auszumachen, was darauf hindeuten könnte, dass die Chloratome nicht zu HOMO und LUMO beitragen.

Mit Hilfe der Detailspektren wurde anschließend die Stöchiometrie überprüft. Dies ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Dabei wurde auf die ASF<sup>1</sup> zurückgegriffen, die für die Konfiguration am DAISY-MAT in der Literatur [51] hinterlegt sind. Es zeigt sich, dass die Molekülstöchiometrie im Rahmen des Fehlers bestätigt werden kann. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass der Farbstoff die Sublimation unbeschadet übersteht.

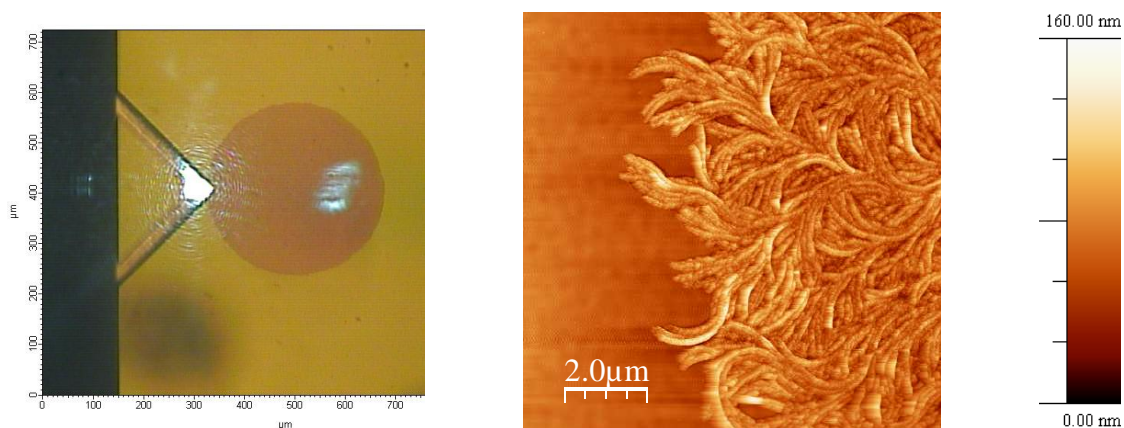
Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurde eine Cl<sub>4</sub>MePTCDI-Schicht auf Quarzglas bei Raumtemperatur aufgedampft. Die Ergebnisse der optischen Spektroskopie sind in Abbildung 5.5 zu sehen. Sowohl die Transmission als auch die daraus berechnete Absorption lassen im Bereich des sichtbaren Spektrums klare Banden erkennen, deren Form allerdings stark von denen der Moleküle in Lösung abweicht. Die Reflexion zeigt zunächst einen eher unspezifischen Verlauf, bei entsprechender Vergrößerung wird aber eine ähnlich Struktur wie in der Absorption ersichtlich. Die Minima in der Transmission bzw. die Maxima in der Absorption im Bereich des sichtbaren Lichtes sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Gegenüber einzelnen Molekülen in Lösung hat sich die Energielücke etwas

<sup>1</sup> ASF = Atomic Sensitivity Factor. Dieser Parameter berücksichtigt die Konfiguration des Messaufbaus und die Eigenschaften des vermessenen Elementes. Die Genauigkeit wird mit 10 – 20 % angegeben [51].



**Tabelle 5.2.:** Ergebnisse der optischen Spektroskopie an einer Cl<sub>4</sub>MePTCDI-Schicht.

Transmissionsminima	/ nm	431	491	532
	/ eV	2,88	2,53	2,33
Absorptionsmaxima	/ nm	431	491	532
	/ eV	2,88	2,53	2,33



**Abbildung 5.6.:** AFM-Aufnahme an einer 3 µm dicken Cl<sub>4</sub>MePTCDI-Schicht, gemessen im intermittierenden Modus.

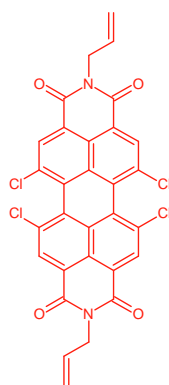
verkleinert. Diese Rotverschiebung der optischen Spektren wurde bereits in der Literatur beschrieben [126]. Für Schichten wird das Maximum der Absorption als optische Lücke verwendet, wobei bei mehreren lokalen Maxima im Spektrum dasjenige Maximum Verwendung findet, welches die größte Wellenlänge und damit die niedrigste Energie aufweist.

Abschließend wurde an einer 18 Tage alten, 3 µm dicken Schicht die Oberfläche mit AFM im intermittierenden Modus untersucht, wie in Abbildung 5.6 zu sehen ist. Mit dem bloßen Auge ist die Inhomogenität auf der Probe sichtbar, die innerhalb von einigen Tagen durch Autokristallisation entsteht [124]. Die AFM-Aufnahme bestätigt das in der Literatur gezeigte Verhalten dieser Schichten. Dabei ist unklar, ob die Autokristallisation einen positiven oder einen negativen Einfluss auf eine spätere Anwendung in der Photovoltaik hat: Einerseits wird eine kristallinere Schicht gegenüber der amorphen Phase eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit und -lebensdauer besitzen, was sich durch verringerte elektrische Verluste positiv auf eine Solarzelle auswirken würde. Andererseits wird sich die Fläche, an der der Farbstoff und das Silizium in Kontakt kommen, durch die Kristallisation tendenziell verringern, sodass ein Ladungstransfer eher durch die Exzitonen-Diffusionslänge im Farbstoff limitiert wird.

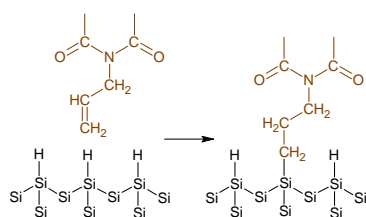
## 5.2 Cl<sub>4</sub>AllyIPTCDI

In einem zweiten Schritt wurde ein weiterer Farbstoff synthetisiert, bei dem die Methylgruppe des Cl<sub>4</sub>MePTCDI durch eine Allylgruppe ersetzt wurde. Es handelte sich damit um chloriertes Allyl-PTCDI (N,N'-diallyl-1,6,7,12-tetrachloroperylene-tetracarboxylic acid diimide = Cl<sub>4</sub>AllylPTCDI, Summenformel C<sub>30</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) mit einem Molekulargewicht von 608,26 g/mol. Die Strukturformel ist in Abbildung 5.7 zu sehen.

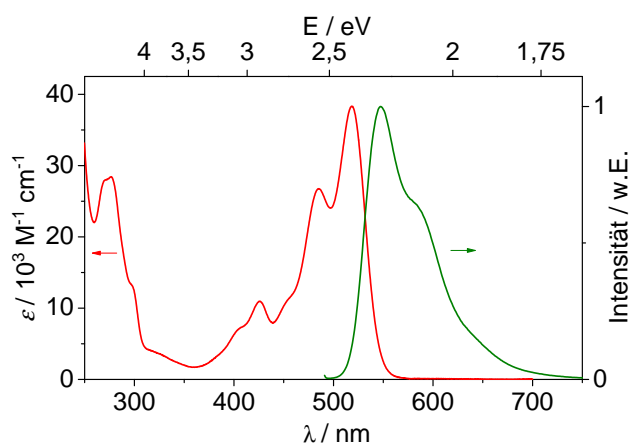
Die Idee hinter der Substitution der Methyl- durch Allylgruppen war eine mögliche chemische Bindung des Allyls zum wasserstoffterminierten Silizium[127, 128], wie sie in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Dies würde zwar nicht die elektronische Anpassung verbessern, allerdings sollte sich durch ei-



**Abbildung 5.7.:** Strukturformel von  $\text{Cl}_4\text{AllylPTCDI}$ .



**Abbildung 5.8.:** Schematische Vorstellung der Bindungsreaktion zwischen einer an ein Molekül angeordneten Allylgruppe und einer wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche.

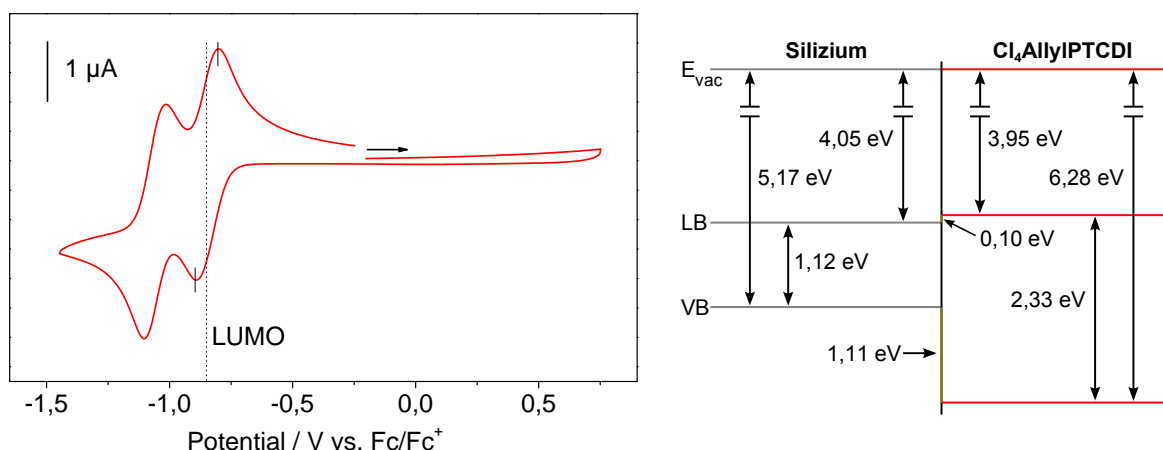


**Abbildung 5.9.:** Absorptionsspektrum (rot) und Fluoreszenzspektrum (grün) von  $\text{Cl}_4\text{AllylPTCDI}$ -Molekülen in Dichlormethan.

ne chemische Bindung tendenziell ein besserer Ladungstransfer vom Farbstoff zum Silizium erzielen lassen.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelösten Moleküls wurden im Syntheselabor gemessen und sind in Abbildung 5.9 zu sehen. Das Maximum der Absorption liegt bei 518 nm (entspricht 2,39 eV), das Maximum der Emission bei 547 nm (entspricht 2,27 eV). Die optische Lücke von  $\text{Cl}_4\text{AllylPTCDI}$  ist durch den Schnittpunkt dieser beiden Kurven bei 532 nm bzw. 2,33 eV gegeben. Damit hat die Substitution der Methylgruppen durch Allylgruppen auf die optischen Eigenschaften so gut wie keine Auswirkungen.

Das Cyclovoltammogramm des in Dichlormethan gelösten Moleküls, gemessen gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , wurde im Syntheselabor aufgenommen und ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Für die Reduktion wurden  $E_{1/2}^{\text{red}} (\text{X}/\text{X}^-) = -0,85 \text{ eV}$  gemessen. Da die Reaktion nicht reversibel war, konnte die Oxidation nicht



**Abbildung 5.10.:** Cyclovoltammogramm von  $\text{Cl}_4\text{AllylPTCDI}$  in Dichlormethan, gemessenen gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Rechts die daraus folgende Grenzfläche zu Silizium (Werte aus [10]) im Anderson-Modell [125].

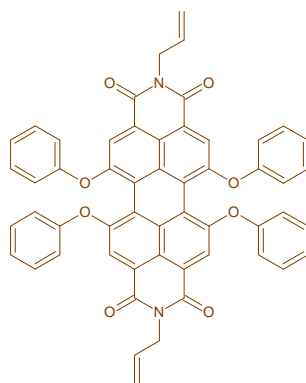
vermessen werden. Daraus ergibt sich für  $\text{Cl}_4\text{AllylPTCDI}$  eine Elektronenaffinität von 3,95 eV. Wird die optische Lücke hinzugerechnet, kann das Ionisationspotential in erster Näherung mit 6,28 eV angegeben werden. Im Anderson-Modell [125] ergibt sich damit eine sehr geringe Leitungsbanddiskontinuität zum Silizium von lediglich 0,10 eV, während die Valenzbanddiskontinuität mit 1,17 eV sehr groß ist. Die elektrochemischen Eigenschaften wurden also ebenfalls durch die Substitution der Methylgruppen durch Allylgruppen kaum beeinflusst.

Bei der Ratenkalibration stellte sich heraus, dass sich  $\text{Cl}_4\text{AllylPTCDI}$  zersetzt, bevor es sublimiert. Dieser Annahme liegen mehrere Indizien zugrunde: Während der Ratenkalibration stieg der Druck in der Dampfkammer zeitweise auf über  $4 \times 10^{-6}$  mbar an und lag damit weit mehr als 2 Größenordnungen über dem Basisdruck der Kammer. Bei anderen Ratenkalibrationen wurde lediglich ein Anstieg um einen Faktor 2 – 3 beobachtet. Außerdem konnten im Photoemissionsspektrum bei steigender Quelltemperatur zwar die Bestandteile des  $\text{Cl}_4\text{AllylPTCDI}$  mit ihren charakteristischen Emissionslinien nachgewiesen werden, die Stöchiometrie wich jedoch deutlich von der Summenformel ab und veränderte sich zudem im Laufe des Experimentes stark. Schließlich wurde nach dem Ausbau der Quelle aus der Dampfkammer im Tiegel ein schwarzes Pulver vorgefunden, welches augenscheinlich keinerlei Ähnlichkeit mehr mit dem zuvor eingefüllten roten Pulver hatte. Daher konnten keine Schichten mit diesem Farbstoff hergestellt werden und somit auch keine weiteren Experimente durchgeführt werden.

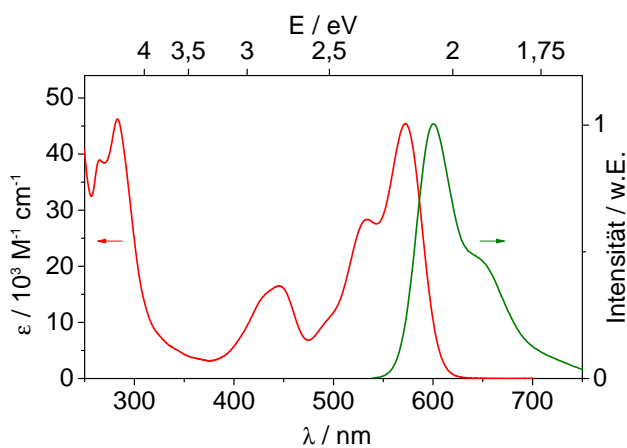
### 5.3 PA-PTCDI

Als nächstes wurde ein Farbstoff synthetisiert, bei dem die Chloratome des  $\text{Cl}_4\text{AllylPTCDI}$  durch Phenoxygruppen substituiert wurden. Dadurch sollte sich eine bessere elektronische Anpassung zum Silizium ergeben. Die Allylgruppe wurde beibehalten, um weiterhin die Möglichkeit einer chemischen Bindung zum Substrat zu behalten. Bei dem Farbstoff handelt es sich um Allyl-PTCDI mit Phenoxygruppen an den Bucht-Positionen (N,N'-diallyl-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid diimide = Phenoxy-Allyl-PTCDI, kurz PA-PTCDI, Summenformel  $\text{C}_{54}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8$ ) mit einem Molekulargewicht von 838,86 %/mol. Die Strukturformel ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelösten Moleküls wurden im Syntheselabor gemessen und sind in Abbildung 5.12 zu sehen. Das Maximum der Absorption liegt bei 573 nm (entspricht 2,16 eV), das Maximum der Emission bei 600 nm (entspricht 2,07 eV). Die optische Lücke von PA-PTCDI ist durch den Schnittpunkt dieser beiden Kurven bei 586 nm bzw. 2,11 eV gegeben.



**Abbildung 5.11.:** Strukturformel von PA-PTCDI.



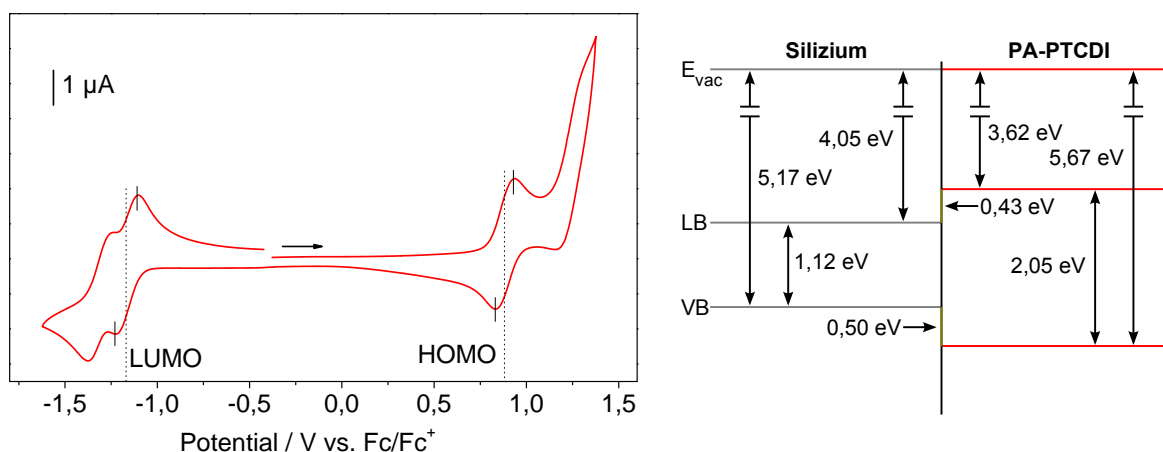
**Abbildung 5.12.:** Absorptionsspektrum (rot) und Fluoreszenzspektrum (grün) von PA-PTCDI-Molekülen in Dichlormethan.

Die Substitution der Chloratome an den Bucht-Positionen durch Phenoxygruppen führt also zu einer verringerten Energielücke des Moleküls.

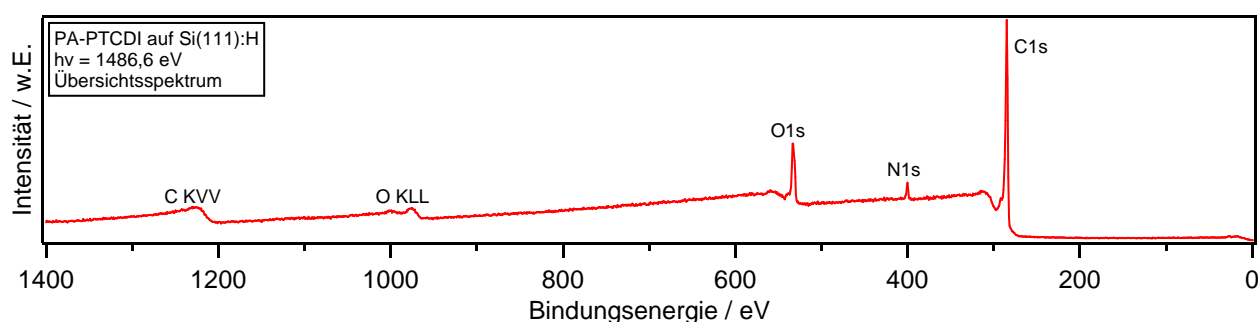
Das Cyclovoltammogramm des in Dichlormethan gelösten Moleküls, gemessen gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , wurde im Syntheselabor aufgenommen und ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Für die Reduktion wurden  $E_{1/2}^{\text{red}} (\text{X}/\text{X}^-) = -1,18 \text{ eV}$  gemessen, für die Oxidation  $E_{1/2}^{\text{ox}} (\text{X}/\text{X}^+) = 0,87 \text{ eV}$ . Daraus ergibt sich für PA-PTCDI eine Elektronenaffinität von  $3,62 \text{ eV}$ , ein Ionisationspotential von  $5,67 \text{ eV}$  und eine Cyclovoltammetrie-Energielücke von  $2,05 \text{ eV}$ . Im Anderson-Modell [125] ist damit die Leitungsbanddiskontinuität zum Silizium mit  $0,43 \text{ eV}$  ähnlich groß wie die Valenzbanddiskontinuität von  $0,50 \text{ eV}$ . Unter Verwendung von Formel 5.1 lässt sich die Lage der HOMO-Einsatzkante in der Photoemissions-Messung vorab zu  $5,82 \text{ eV}$  abschätzen, die Diskontinuität zum Silizium-Valenzband beträgt damit  $0,65 \text{ eV}$ .

Die Ratenkalibration ergab, dass PA-PTCDI bei einem Abstand von  $15 \text{ cm}$  zwischen Substrat und Oberkante der Verdampfungsquelle und bei einer Quellentemperatur von  $279^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $1 \text{ nm}/\text{min}$  aufgewachsen werden kann. Das Photoemissionsspektrum einer  $31 \text{ nm}$  dicken Farbstoffschicht, aufgewachsen auf einem  $\text{n-Si}(111):\text{H}$ -Substrat, ist in Abbildung 5.14 zu sehen.

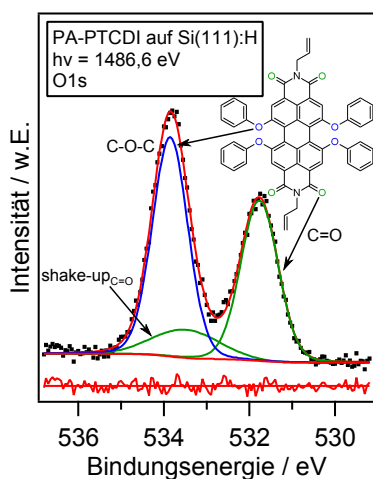
Im Übersichtsspektrum in Abbildung 5.14(a) finden sich die Emissionen aller Elemente wieder, die nach der Molekülformel zu erwarten sind. Das  $\text{O}1\text{s}$ -Detailspektrum in Abbildung 5.14(b) zeigt zwei Emissionslinien, die den unterschiedlichen Spezies im Molekül zugeordnet werden können: Die Sauerstoffatome in den Carbonylgruppen sind nur an jeweils ein Kohlenstoffatom gebunden, während die Sauerstoffatome an den Bucht-Positionen zwischen je zwei Kohlenstoffatomen liegen. Die erste



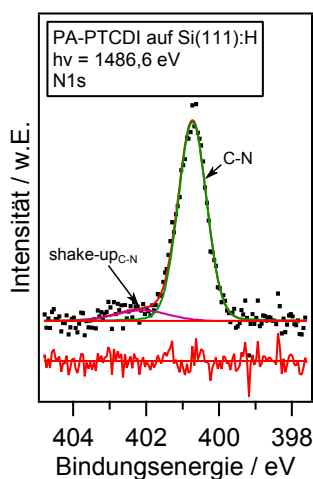
**Abbildung 5.13.:** Cyclovoltammogramm von PA-PTCDI in Dichlormethan, gemessenen gegen  $\text{Fc/Fc}^+$ . Rechts die daraus folgende Grenzfläche zu Silizium (Werte aus [10]) im Anderson-Modell [125].



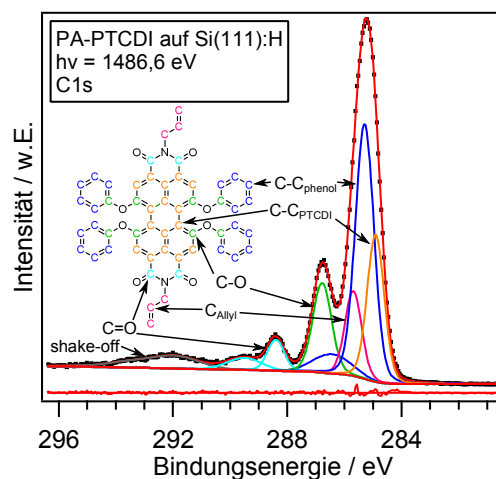
(a) Übersichtsspektrum



(b) O1s



(c) N1s



(d) C1s

**Abbildung 5.14.:** Photoemissionsspektren einer PA-PTCDI-Schicht.

Spezies kann der niedrigeren Bindungsenergie zugeordnet werden, die zweite Spezies der höheren Bindungsenergie, ähnlich wie bei PTCDA [129, 130]. Die Intensität der beiden Emissionslinien sollte identisch sein, da PA-PTCDI 4 Atome jeder Spezies besitzt. Das abweichende Intensitätsverhältnis von nahezu 3:2 kann einem starken Shake-up-Satelliten der Carbonyl-Sauerstoffatome zugeordnet werden, wie dies auch für PTCDA [129–131] und andere PTCDI-Derivate [131–133] gefunden wurde. Der energetische Abstand des Shake-up-Satelliten zu seiner Hauptlinie ist deutlich kleiner als die

**Tabelle 5.3.:** Parameter für die Anpassung der O1s- und N1s-Emissionen von PA-PTCDI.

	O1s			N1s	
	C=O	O-C-O	$\pi\pi^*_{C=O}$	C-N	$\pi\pi^*_{C-N}$
$E_B$ / eV	531,77	533,85	533,49	400,73	402,11
$w_G$ / eV	0,97	0,92	1,83	0,87	1,70
$w_L$ / eV	0,09	0,09	-	0,09	-
rel. Fläche / %	38,4	50,0	11,6	91,4	8,6

optische Lücke. Dieses Phänomen wird in der Literatur für viele organische Moleküle aufgezeigt, die über ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem mit mehr als einem aromatischen Ring verfügen [130, 131, 134]. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass durch den angeregten Zustand mit einem Loch im HOMO-Zustand und einem Elektron im LUMO-Zustand durch eine optimierte Umverteilung der Ladung im Endzustand das photogenerierte Loch im Rumpfniveau besser abgeschirmt werden kann, als dies für ein kleineres  $\pi$ -Elektronensystem möglich ist [134]. Die Parameter für die Anpassung der einzelnen Komponenten im O1s-Spektrum sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Das N1s-Detailspektrum in Abbildung 5.14(c) enthält nur eine Spezies mit einem zugehörigen Shake-up-Satelliten. Auch hier ist der energetische Abstand zur Hauptlinie kleiner als die optische Lücke des PA-PTCDI. Das vergleichsweise schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist darin begründet, dass jedes Molekül lediglich 2 Stickstoffatome bei insgesamt 98 Atomen enthält. Die Parameter für die Anpassung sind im zweiten Teil von Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Das C1s-Detailspektrum in Abbildung 5.14(d) enthält drei deutlich unterscheidbare Emissionslinien. Diese können mit zunehmender Bindungsenergie denjenigen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, die an den Bindungen C–C, C–O und C=O teilhaben. Die Asymmetrie in der C–C-Emissionslinie kann durch eine Zuordnung von drei energetisch ähnlich liegenden Emissionen zum PTCDI-Gerüst, den Phenoxygruppen und den Allylgruppen erklärt werden. Die Verschiebung zwischen diesen drei Linien kann dadurch erklärt werden, dass generell mit zunehmender Größe eines konjugierten  $\pi$ -Systems die Bindungsenergie abnimmt [134]. Da die Kohlenstoffatome im PTCDI-Gerüst, in den Phenoxygruppen und in den Allylgruppen voneinander durch Sauerstoff- oder Stickstoffatome getrennt sind, werden für diese Gruppen jeweils eigenständige  $\pi$ -Systeme angenommen. Dies wird durch die theoretischen Berechnungen im Anhang A.2 gestützt, in denen gezeigt wird, dass HOMO und LUMO nur auf dem PTCDI-Gerüst lokalisiert sind.

Die Intensitäten der Shake-up-Satelliten sind ähnlich wie bei der O1s-Emission relativ stark im Vergleich zu ihren Hauptlinien. Für die C–C<sub>phenol</sub>- und C–C<sub>allyl</sub>-Spezies existieren keine Shake-up-Satelliten, da HOMO und LUMO auf diesen Gruppen nicht lokalisiert sind. Für die C–O-Spezies wurde kein Satellit gefunden. Der energetische Abstand zwischen den Emissionslinien und den ihnen zugeschriebenen Shake-up-Satelliten ist wie bei den Kurvenanpassungen zuvor deutlich kleiner als die optische Lücke.

Anders als in den übrigen Detailspektren können bei der C1s-Emission zusätzliche Komponenten identifiziert werden, die sich sehr viel weiter von den Hauptlinien entfernt befinden als die Shake-up-Satelliten. Über die Kurvenanpassung können diese Komponenten als Shake-off-Satelliten identifiziert werden. Sie sind gegenüber den Hauptlinien jeweils um ungefähr 7,0 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, was relativ gut mit der weiter unten gemessenen Ionisierungsenergie übereinstimmt und die Zuordnung unterstützt. Ihre Gesamtintensität beträgt 6,3 % der gesamten C1s-Emission, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind sie in der Kurvenanpassung jedoch nicht getrennt aufgeführt. Die Parameter für die Anpassung der kompletten C1s-Emission sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

Mit Hilfe der Detailspektren wurde anschließend die Stöchiometrie überprüft. Dies ist in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Die Abweichungen in der Stöchiometrieberechnung sind etwas größer als bei Cl<sub>4</sub>MePTCDI, trotzdem scheint der Farbstoff die Sublimation unbeschadet zu überstehen.

**Tabelle 5.4.:** Parameter für die Anpassung der C1s-Emission von PA-PTCDI.

Hauptlinien	C-C <sub>PTCDI</sub>	C-C <sub>phenol</sub>	C-C <sub>allyl</sub>	C-O	C=O
Atome / Molekül	16	20	6	8	4
$E_B$ / eV	284,91	285,29	285,69	286,78	288,40
$w_G$ / eV	0,65	0,71	0,64	0,72	0,65
$w_L$ / eV	0,09	0,10	0,09	0,10	0,09
rel. Fläche / %	19,7	37,0	11,1	13,2	4,1

Satelliten	$\pi\pi^*_{C-PTCDI}$	$\pi\pi^*_{C=O}$	$\pi\pi^*_{C-PTCDI}$	$\pi\pi^*_{C-O}$	$\pi\pi^*_{C=O}$
$E_B$ / eV	286,44	289,53	291,95	293,62	295,42
$w_G$ / eV	1,56	1,43	1,99	1,74	1,58
rel. Fläche / %	5,4	3,1	4,5	1,6	0,2

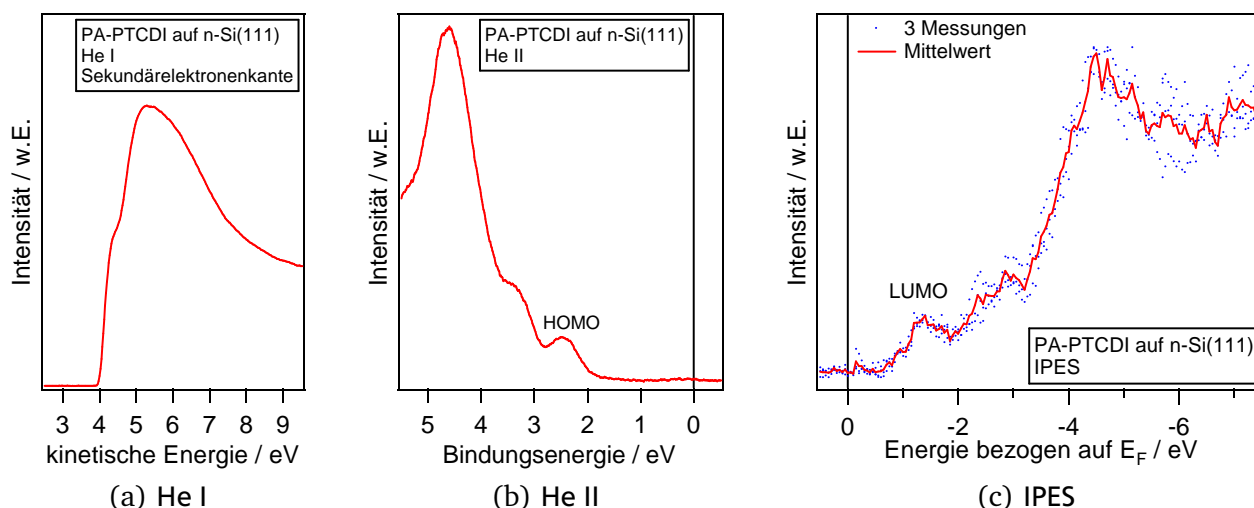
**Tabelle 5.5.:** Stöchiometrieüberprüfung aus den Photoemissionsspektren von PA-PTCDI.

Atom	C	O	N
Emissionslinie	C1s	O1s	N1s
ASF aus [51]	0,296	0,711	0,477
Atome / Molekül	54	8	2
gemessene Intensität	5024	1638	303
Intensität normiert auf C	1,00	0,92	1,01

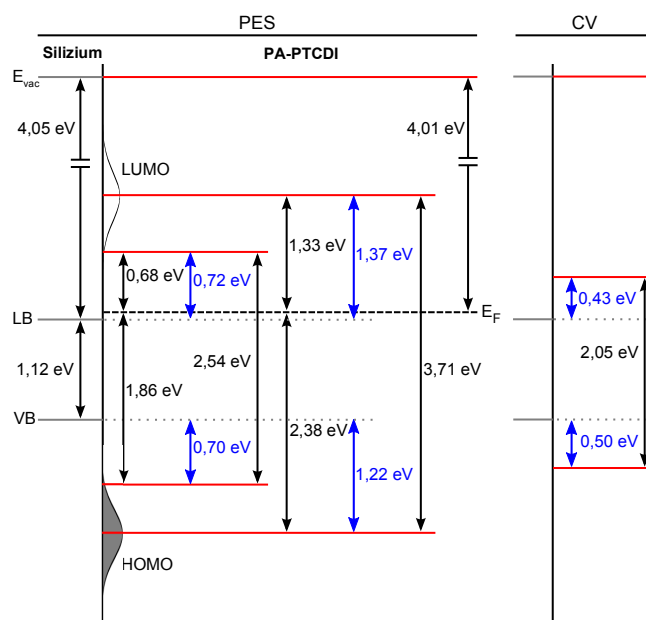
Für die vollständige Beschreibung eines Materials mit Photoelektronenspektroskopie ist zusätzlich zur Vermessung mit XPS noch die Vermessung mit UPS und IPES erforderlich. Da IPES nicht zur Verfügung stand, konnten die Farbstoffe nicht durchgehend hiermit untersucht werden. Lediglich für PA-PTCDI ergab sich kurzfristig die Möglichkeit, eine IPES-Messung an einer 5 nm dicken PA-PTCDI-Schicht auf einem n-Si(111)-Substrat vornehmen zu lassen. Das dabei entstandene Spektrum ist in Abbildung 5.15 zu sehen. Zusätzlich wurden an der Probe auch Helium I- und II-Spektren aufgenommen, sodass die Zustände in der Nähe der HOMO-LUMO-Lücke vollständig beschrieben sind. Aufgrund des deutlich geringeren Wirkungsquerschnittes der inversen Photoemission gegenüber der regulären Photoemission ist das Spektrum vergleichsweise stark verrauscht.

Aus dem Helium I-Spektrum 5.15(a) ergibt sich eine Austrittsarbeit von 4,01 eV. Der HOMO-Zustand befindet sich nach der Auswertung des Helium II-Spektrums 5.15(b) bei einer Bindungsenergie von 2,38 eV für das Maximum und 1,86 eV für die Einsatzkante. Damit ergibt sich zusammen mit der Austrittsarbeit ein Ionisationspotential von 6,39 eV für das Maximum und 5,87 eV für die Einsatzkante. Die inverse Photoemission 5.15(c) schließlich liefert die Position des LUMO-Zustandes 1,33 eV oberhalb der Fermienergie für das Maximum und 0,68 eV oberhalb der Fermienergie für die Einsatzkante. Daraus ergibt sich eine HOMO-LUMO-Lücke von 3,71 eV von Maximum zu Maximum und 2,54 eV von Einsatzkante zu Einsatzkante. Außerdem resultiert hieraus eine Elektronenaffinität von 2,68 eV für das Maximum und 3,33 eV für die Einsatzkante.

Im Vergleich zu den oben mit Cyclovoltammetrie ermittelten Werten fällt auf, dass das Ionisationspotential in der Photoemission deutlich größer ausfällt, während die Elektronenaffinität erheblich geringer ist. Dies wird für organische Moleküle auch in der Literatur beschrieben, woraufhin ein empirischer Zusammenhang zwischen den mit UPS und Cyclovoltammetrie ermittelten HOMO-Positionen hergestellt wird [92]. Aus der Cyclovoltammetrie-Messung wird die HOMO-Einsatzkante im Photoemissionsspektrum bei 5,82 eV vorhergesagt, was im Rahmen der in [92] angegebenen Feh-



**Abbildung 5.15.:** Helium I- und II-Spektren sowie inverse Photoemission, gemessen an einer PA-PTCDI-Schicht.

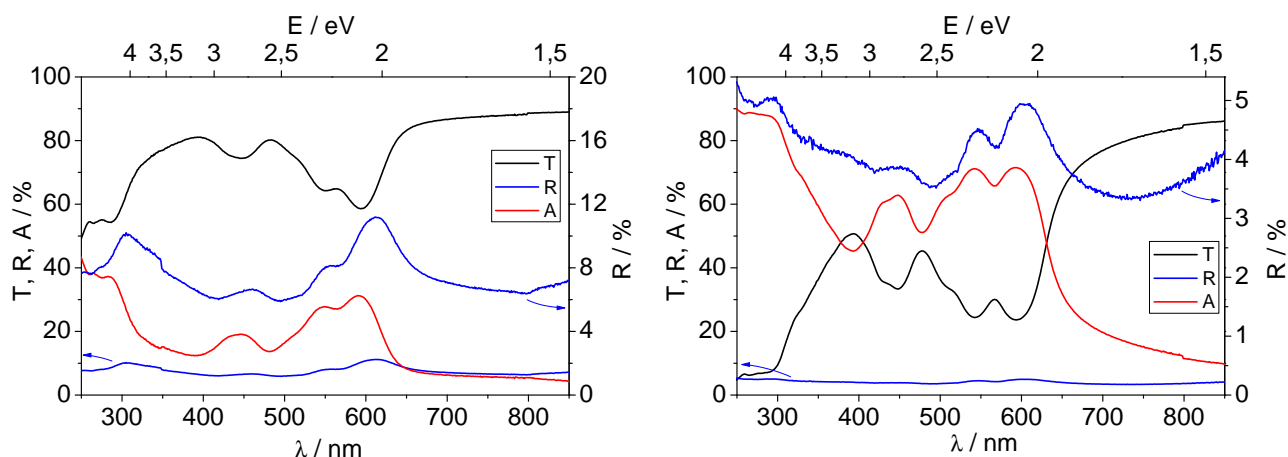


**Abbildung 5.16.:** Aus den UPS-/IPES-Messungen folgende Grenzfläche zwischen PA-PTCDI und Silizium im Anderson-Modell [125]. Diskontinuitäten sind zur besseren Übersichtlichkeit blau dargestellt. Zusätzlich sind rechts noch einmal die wesentlichen Ergebnisse der Cyclovoltammetrie-Messung aus Abbildung 5.13 dargestellt.

ler sehr gut mit den gemessenen 5,87 eV übereinstimmt. Für die Vorhersage der LUMO-Position in IPES-Messungen aus Cyclovoltammogrammen konnte in der Literatur kein Zusammenhang gefunden werden, sodass ein Vergleich hier nicht möglich ist. Insgesamt zeigt sich jedoch, dass die Cyclovoltammetrie-Messung sehr gut in der Lage war, die nahezu symmetrische Lage der Energielücke des PA-PTCDI im Vergleich zur Silizium-Bandlücke im Anderson-Modell vorherzusagen.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden zwei PA-PTCDI-Schichten auf Quarzglas aufgedampft, wobei die erste Schicht auf einem ungeheizten Substrat und die zweite Schicht bei einer Substrattemperatur von 200 °C hergestellt wurde. Die Ergebnisse der optischen Spektroskopie sind in Abbildung 5.17 zu sehen. Sowohl die Transmission als auch die daraus berechnete Absorption





**Abbildung 5.17.:** Transmission, Reflexion und daraus berechnete Absorption von PA-PTCDI-Schichten, hergestellt bei verschiedenen Substrattemperaturen: Links bei Raumtemperatur, rechts bei 200 °C. Da die Reflexionen relativ niedrig sind, wurden sie zusätzlich auf der jeweils zweiten Achse noch einmal vergrößert dargestellt.

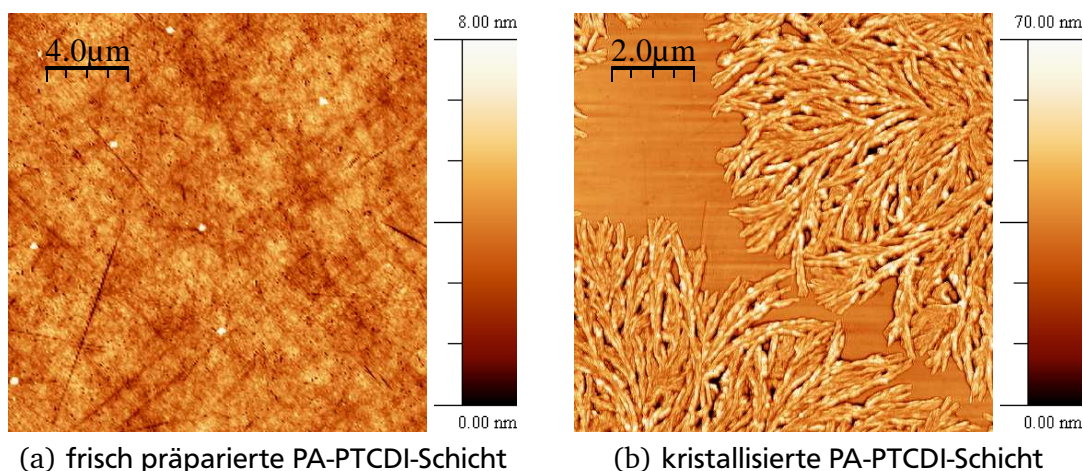
**Tabelle 5.6.:** Ergebnisse der optischen Spektroskopie an einer PA-PTCDI-Schicht.

Transmissionsminima	/ nm	445	545	593
	/ eV	2,79	2,27	2,09
Absorptionsmaxima	/ nm	445	544	592
	/ eV	2,79	2,28	2,09

lassen im Bereich des sichtbaren Spektrums klare Banden erkennen, deren Form etwas von den Banden im Absorptionsspektrum der Moleküle in Lösung abweicht. Die Reflexion zeigt zunächst einen eher unspezifischen Verlauf, bei entsprechender Vergrößerung wird aber eine ähnliche Struktur wie in der Transmission ersichtlich. Im direkten Vergleich unterscheiden sich die Spektren zunächst einmal in ihrer Intensität. Dabei fällt auf, dass die Absorption der bei Raumtemperatur hergestellten Probe niedriger ausfällt. Dies ist jedoch nicht weiter verwunderlich, da für die andere Probe eine höhere Temperatur der Farbstoffquelle verwendet wurde, um trotz der erhöhten Substrattemperatur eine für die Abscheidung angemessene Depositionsrate zu erreichen. Der Verlauf der Absorption verändert sich mit steigender Substrattemperatur ein wenig, so sind beispielsweise die beiden lokalen Absorptionsmaxima im Bereich von 500 – 600 nm nahezu gleich intensiv und die Schulter bei 500 nm deutlich ausgeprägter. Allerdings unterscheiden sich die Positionen der Minima in der Transmission bzw. der Maxima in der Absorption im Bereich des sichtbaren Lichtes höchstens um 2 nm, sodass sie in Tabelle 5.6 zusammengefasst wurden. Gegenüber einzelnen Molekülen in Lösung hat sich die Energielücke in Farbstoffschichten nur wenig verändert, was erneut darauf hindeutet, dass die Moleküle die Deposition unbeschadet überstehen.

Um zu untersuchen, ob PA-PTCDI eine ähnliche Autokristallisation wie Cl<sub>4</sub>MePTCDI zeigt, wurde auch hier die Oberfläche mit AFM im intermittierenden Modus untersucht. Dazu wurde zunächst eine PA-PTCDI-Schicht vermessen, die zuvor frisch präpariert worden war. Anschließend wurde eine weitere Schicht vermessen, die nach der Präparation zehn Wochen an Luft gelagert worden war. Beide Schichten wurden 60 Minuten lang mit einer relativ hohen Dampftrate von ungefähr 7 nm/min hergestellt, sodass sich eine nominelle Schichtdicke von gut 400 nm ergibt. Die Aufnahmen sind in Abbildung 5.18 zu sehen, die Höhenskalen sind für beide Aufnahmen getrennt angegeben.

Es ist deutlich zu sehen, dass auch PA-PTCDI eine Autokristallisation zeigt. Aufgrund der unterschiedlichen Höhenskalen lässt sich gut erkennen, dass die frisch präparierte Schicht sehr flach und



(a) frisch präparierte PA-PTCDI-Schicht

(b) kristallisierte PA-PTCDI-Schicht

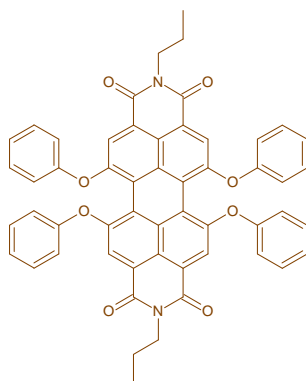
**Abbildung 5.18.:** AFM-Aufnahmen an ca. 400 nm dicken PA-PTCDI-Schichten, aufgenommen im intermittierenden Modus.

ohne jegliche Struktur ist. Die hellen Stellen werden Verunreinigungen auf der Oberfläche zugeschrieben, die Linien stammen wahrscheinlich von Kratzern, die auch schon auf dem Substrat beobachtet werden konnten, wie dies in Abbildung 4.5 zu sehen ist. Bei der gelagerten Schicht sind sehr schön die kristallinen Strukturen zu sehen. Dies bedeutet, dass eine Bewegung der Moleküle auf der Oberfläche stattgefunden haben muss. Welchen Einfluss dieser Effekt auf die spätere Anwendung hat, ist, wie bereits für Cl<sub>4</sub>MePTCDI diskutiert, noch nicht geklärt.

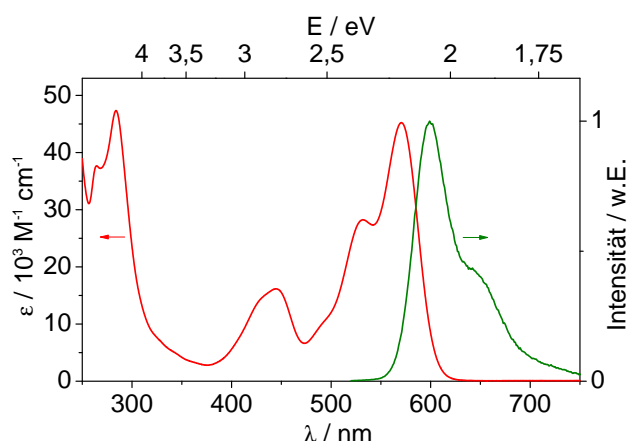
## 5.4 PP-PTCDI

Um zweifelsfrei feststellen zu können, ob eine der beiden Allylgruppen des PA-PTCDI chemisch an die Siliziumoberfläche bindet, wurde ein Vergleichsmolekül synthetisiert, bei dem die Allylgruppen durch chemisch inerte Propylgruppen substituiert wurden. Es handelt sich dabei um N,N'-dipropyl-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid diimide = Phenoxy-Propyl-PTCDI, kurz PP-PTCDI, mit der Summenformel C<sub>54</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und einem Molekulargewicht von 842,89 g/mol. Die Strukturformel ist in Abbildung 5.19 zu sehen.

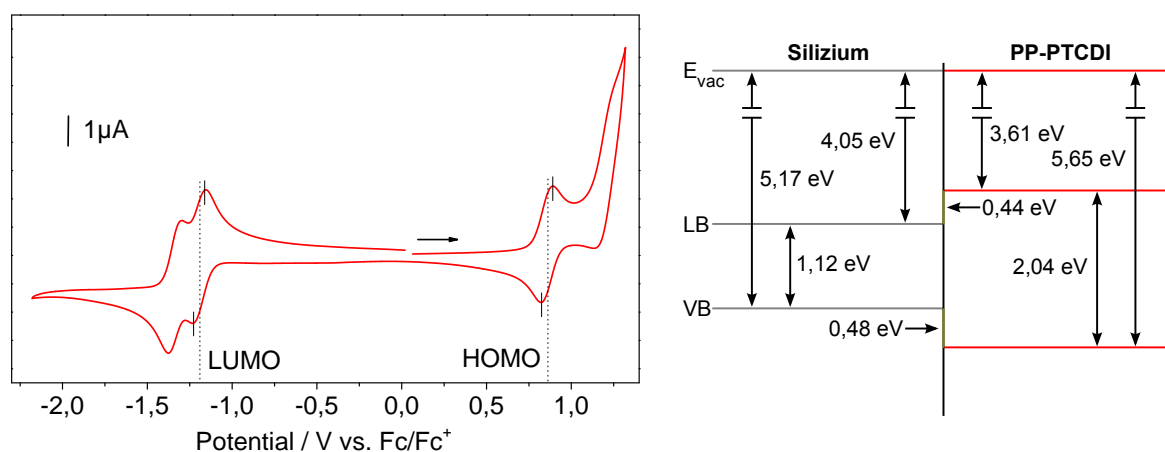
Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelösten Moleküls wurden im Syntheselabor gemessen und sind in Abbildung 5.20 zu sehen. Das Maximum der Absorption liegt bei 571 nm (entspricht 2,17 eV), das Maximum der Emission bei 599 nm (entspricht 2,07 eV). Die optische Lücke von PP-PTCDI ist durch den Schnittpunkt dieser beiden Kurven bei 585 nm bzw. 2,12 eV gegeben.



**Abbildung 5.19.:** Strukturformel von PP-PTCDI.



**Abbildung 5.20.:** Absorptionsspektrum (rot) und Fluoreszenzspektrum (grün) von PP-PTCDI-Molekülen in Dichlormethan.

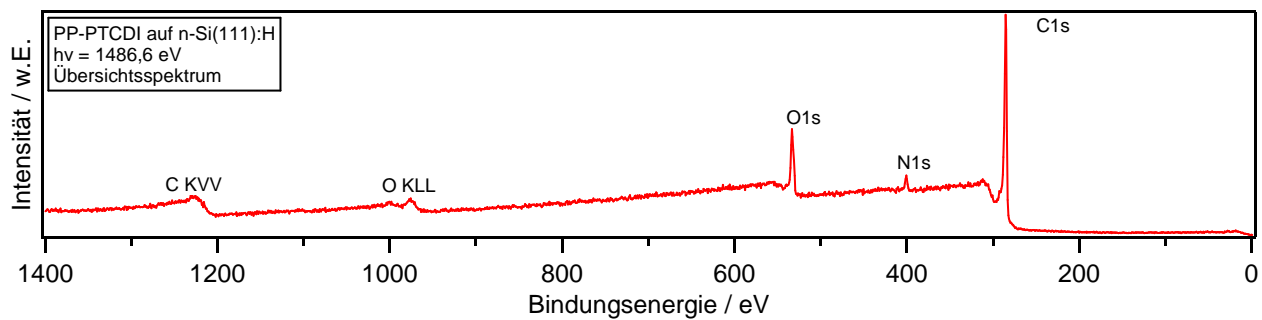


**Abbildung 5.21.:** Cyclovoltammogramm von PP-PTCDI in Dichlormethan, gemessenen gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Rechts die daraus folgende Grenzfläche zu Silizium (Werte aus [10]) im Anderson-Modell [125].

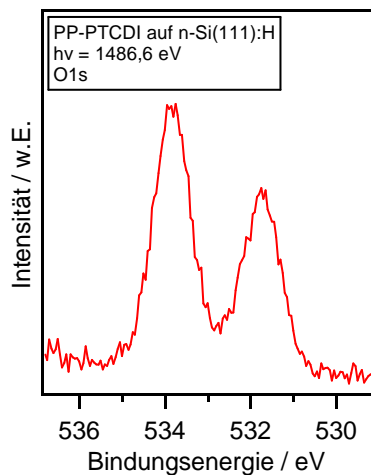
Die Substitution der Allylgruppen durch Propylgruppen ändert also nur sehr wenig an den optischen Eigenschaften des Moleküls.

Das Cyclovoltammogramm des in Dichlormethan gelösten Moleküls, gemessen gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , wurde im Syntheselabor aufgenommen und ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Für die Reduktion wurden  $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{X}/\text{X}^-) = -1,19 \text{ eV}$  gemessen, für die Oxidation  $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = 0,85 \text{ eV}$ . Daraus ergibt sich für PP-PTCDI eine Elektronenaffinität von 3,61 eV, ein Ionisationspotential von 5,65 eV und eine CV-Lücke von 2,04 eV. Im Anderson-Modell [125] ist damit die Leitungsbanddiskontinuität zum Silizium mit 0,44 eV nahezu genauso groß wie die Valenzbanddiskontinuität von 0,48 eV. Unter Verwendung von Formel 5.1 lässt sich die Lage der HOMO-Einsatzkante in der Photoemissions-Messung vorab zu 5,79 eV abschätzen, die Diskontinuität zum Silizium-Valenzband beträgt damit 0,62 eV. Die Substitution des Allyls mit Propyl hat also wiederum nur einen vernachlässigbaren Effekt auf die elektrochemischen Eigenschaften des Moleküls.

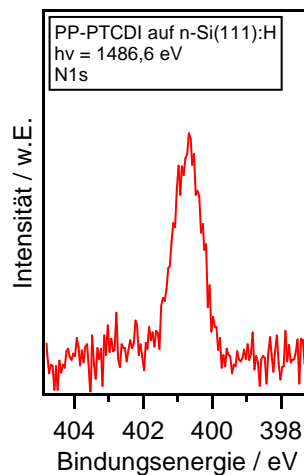
Die Ratenkalibration ergab, dass PP-PTCDI bei einem Abstand von 15 cm zwischen Substrat und Oberkante der Verdampfungsquelle und bei einer Quellentemperatur von 256 °C mit einer Rate von 1 nm/min aufgewachsen werden kann. Diese Temperatur ist trotz der Ähnlichkeit zu PA-PTCDI deutlich geringer als dessen Sublimationstemperatur. Dies könnte durch einen technischen Umstand wie beispielsweise ein unterschiedlich platziertes Thermoelement verursacht werden. Da sich jedoch auch



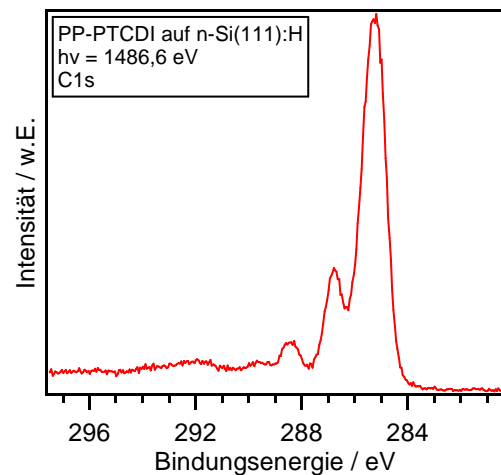
(a) Übersichtsspektrum



(b) O1s



(c) N1s



(d) C1s

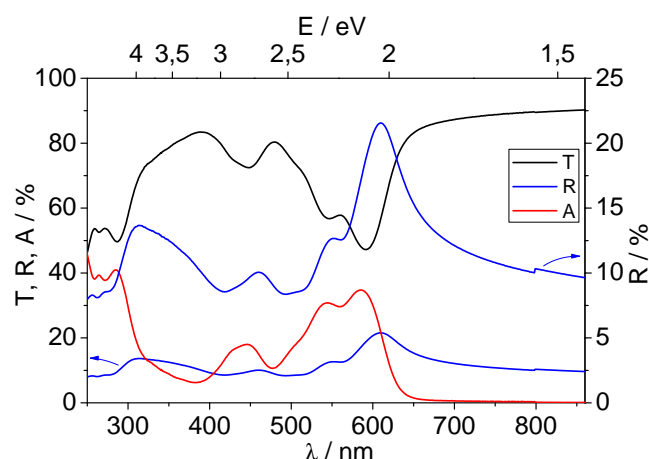
**Abbildung 5.22.:** Photoemissionsspektren einer PP-PTCDI-Schicht.

**Tabelle 5.7.:** Stöchiometrieüberprüfung aus den Photoemissionsspektren von PP-PTCDI.

Atom	C	O	N
Emissionslinie	C1s	O1s	N1s
ASF aus [51]	0,296	0,711	0,477
Atome / Molekül	54	8	2
gemessene Intensität	3190	1109	192
Intensität normiert auf C	1,00	0,98	1,01

die benötigten Leistungen zum Erreichen der Dampftrate unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass die beiden Farbstoffe tatsächlich deutlich voneinander abweichende Sublimationstemperaturen besitzen.

Das Photoemissionsspektrum einer 32 nm dicken Farbstoffschicht, aufgewachsen auf einem n-Si(111):H-Wafer, ist in Abbildung 5.22 zu sehen. Die Spektren gleichen denen von PA-PTCDI aus Abbildung 5.14 sehr, was aufgrund der großen Ähnlichkeit in der Strukturformel nicht verwundert. Die Detailspektren lassen sich daher analog interpretieren. Da PP-PTCDI lediglich synthetisiert wurde, um seine Grenzfläche zu Silizium mit der von PA-PTCDI zu Silizium vergleichen zu können, wird hier auf eine tiefergehende Betrachtung verzichtet. Trotzdem wurde natürlich die Stöchiometrie überprüft, die Ergebnisse hiervon sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Die Daten sind ein gutes Indiz dafür, dass der Farbstoff die Sublimation unbeschadet übersteht.



**Abbildung 5.23.:** Transmission, Reflexion und daraus berechnete Absorption einer PP-PTCDI-Schicht. Da die Reflexion relativ niedrig ist, wurde sie zusätzlich auf der zweiten Achse noch einmal vergrößert dargestellt.

**Tabelle 5.8.:** Ergebnisse der optischen Spektroskopie an einer PP-PTCDI-Schicht.

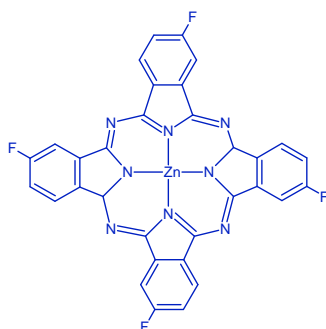
Transmissionsminima	/ nm	448	547	592
	/ eV	2,77	2,27	2,09
Absorptionsmaxima	/ nm	445	544	586
	/ eV	2,79	2,28	2,12

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurde eine PP-PTCDI-Schicht auf Quarzglas bei Raumtemperatur aufgedampft. Die Ergebnisse der optischen Spektroskopie sind in Abbildung 5.23 zu sehen. Die Transmission ist insgesamt etwas höher und damit die Absorption etwas niedriger als bei der PA-PTCDI-Schicht, da die PP-PTCDI-Schicht dünner ist. Die Reflexion scheint diesmal vor allem in der Vergrößerung wieder etwas mehr Ähnlichkeit mit der Absorption zu haben. Trotzdem ergibt sich im spektroskopischen Fingerabdruck ein sehr ähnliches Bild im Vergleich zu PA-PTCDI, was auch anhand der Parameter in Tabelle 5.8 ersichtlich ist. Gegenüber einzelnen Molekülen in Lösung hat sich die Energielücke in Farbstoffschichten nur wenig verändert, was erneut darauf hindeutet, dass die Moleküle die Deposition unbeschadet überstehen.

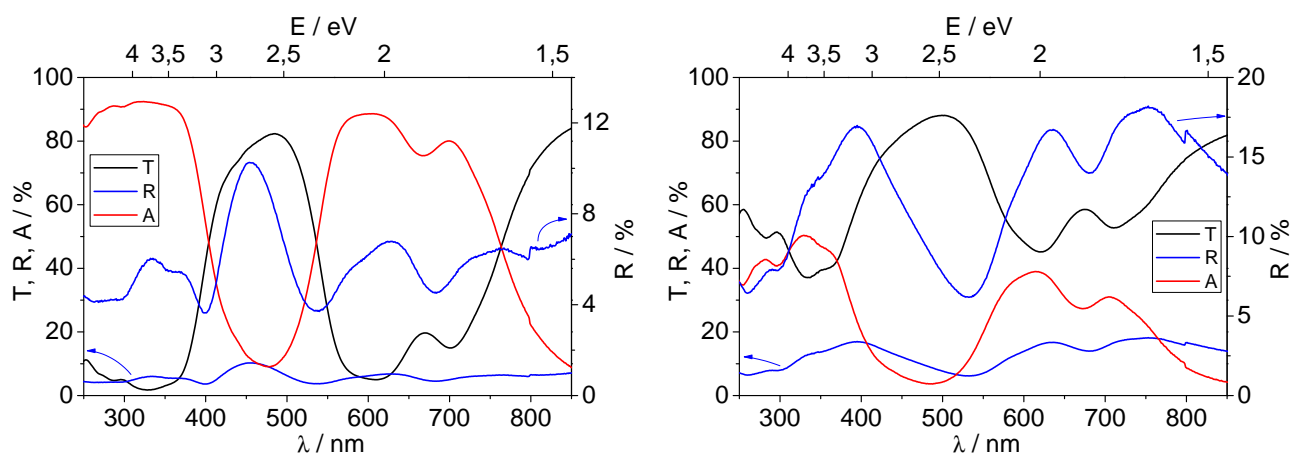
## 5.5 F<sub>4</sub>ZnPc

Als Alternative zu den bisher vorgestellten Perylen-Derivaten wurde zusätzlich vierfach fluoriertes Zinkphthalocyanin (Zinc 3,10,17,24-tetrafluoro-29H,31H-phthalocyanine, kurz F<sub>4</sub>ZnPc) als Vertreter aus der Gruppe der Phthalocyanine verwendet. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5.24 zu sehen. Dabei können die Fluoratome an den äußeren Benzolringen prinzipiell an jedem der vier vorhandenen C-Atome ein H-Atom substituieren, wodurch sich die Energielücke nicht ändert und deren energetische Position nur geringfügig verschoben wird [23]. Für das in dieser Arbeit verwendete F<sub>4</sub>ZnPc lagen keine Informationen über die Substitutionsposition vor, jedoch wurden alle Experimente mit einer Charge des Farbstoffes durchgeführt.

F<sub>4</sub>ZnPc wurde bereits gründlich in seinen Eigenschaften untersucht, insbesondere in Bezug auf die Grenzfläche zum Silizium, sodass für weitere Eigenschaften des Farbstoffs auf die Literatur verwiesen wird [8, 23]. Hier sollen lediglich noch einige Merkmale angeführt werden, die für die weiteren Untersuchungen eine wichtige Rolle spielen. Für den Vergleich mit den später vorgestellten Kompositen sind in Abbildung 5.25 die optischen Spektren von F<sub>4</sub>ZnPc-Schicht auf Quarzglas gezeigt.



**Abbildung 5.24.:** Strukturformel von  $F_4ZnPc$ .



**Abbildung 5.25.:** Transmission, Reflexion und daraus berechnete Absorption von  $F_4ZnPc$ -Schichten, hergestellt bei verschiedenen Substrattemperaturen: Links bei Raumtemperatur, rechts bei 200 °C. Da die Reflexionen relativ niedrig sind, wurden sie zusätzlich auf der jeweils zweiten Achse noch einmal vergrößert dargestellt.

**Tabelle 5.9.:** Ergebnisse der optischen Spektroskopie an  $F_4ZnPc$ -Schichten.

Transmissionsminima	/ nm	621 / 610	710 / 700
	/ eV	2,00 / 2,03	1,75 / 1,77
Absorptionsmaxima	/ nm	615 / 606	704 / 698
	/ eV	2,02 / 2,05	1,76 / 1,78

Da Phthalocyanine im Festkörper in unterschiedliche Modifikationen vorliegen können, die von der Substrattemperatur während der Schichtherstellung abhängen [23, 135], sind die Spektren für eine bei Raumtemperatur und eine bei einer Substrattemperatur von 200 °C hergestellte Probe gezeigt. Der Unterschied in der spektralen Form ist relativ gering, lediglich die absoluten Intensitäten unterscheiden sich, was auf unterschiedlich dicke Schichten zurückzuführen ist. Die Reflexion zeigt in der Vergrößerung vor allem bei niedrigeren Wellenlängen ein Verhalten, welches nicht eindeutig interpretiert werden kann. Die optischen Parameter, die sich deutlich von denen der Perylene unterscheiden, sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst. Außerdem besitzt  $F_4ZnPc$  von allen in dieser Arbeit verwendeten Molekülen mit ungefähr 360 °C die mit Abstand höchste Sublimationstemperatur, was für die spätere Herstellung von Kompositen mit mikrokristallinem Silizium ein wichtiger Pluspunkt ist.

---

## 6 Grenzflächenuntersuchungen

Die elektronische Struktur an der Grenzfläche zwischen Silizium und Farbstoff ist von entscheidender Bedeutung, wenn die organischen Moleküle zur Sensibilisierung von Dünnschicht-Siliziumsolarzellen eingesetzt werden sollen. Daher wurde die Grenzfläche für die sublimierbaren Perylen-Derivate aus Kapitel 5 ( $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ , PA-PTCDI und PP-PTCDI) in Grenzflächenexperimenten mit Synchrotronstrahlung untersucht. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Experimente vorgestellt. Für  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  war diese Untersuchung nicht notwendig, da sie schon publiziert ist [8, 23].

Zusätzlich zu den Grenzflächenexperimenten zwischen Si(111):H und den Farbstoffen wurden Untersuchungen vorgenommen, mit denen festgestellt werden sollte, ob PA-PTCDI über eine Alkylkette chemisch an die Si(111):H-Oberflächen anbindet, wie dies im vorherigen Kapitel in Abbildung 5.8 schematisch dargestellt ist. Dies wurde bereits für verschieden lange Alkylketten beobachtet und wäre im Photoemissionsspektrum als chemisch verschobene Komponente der Si2p-Linie nachweisbar [136].

---

### 6.1 Grenzfläche Si(111):H / $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$

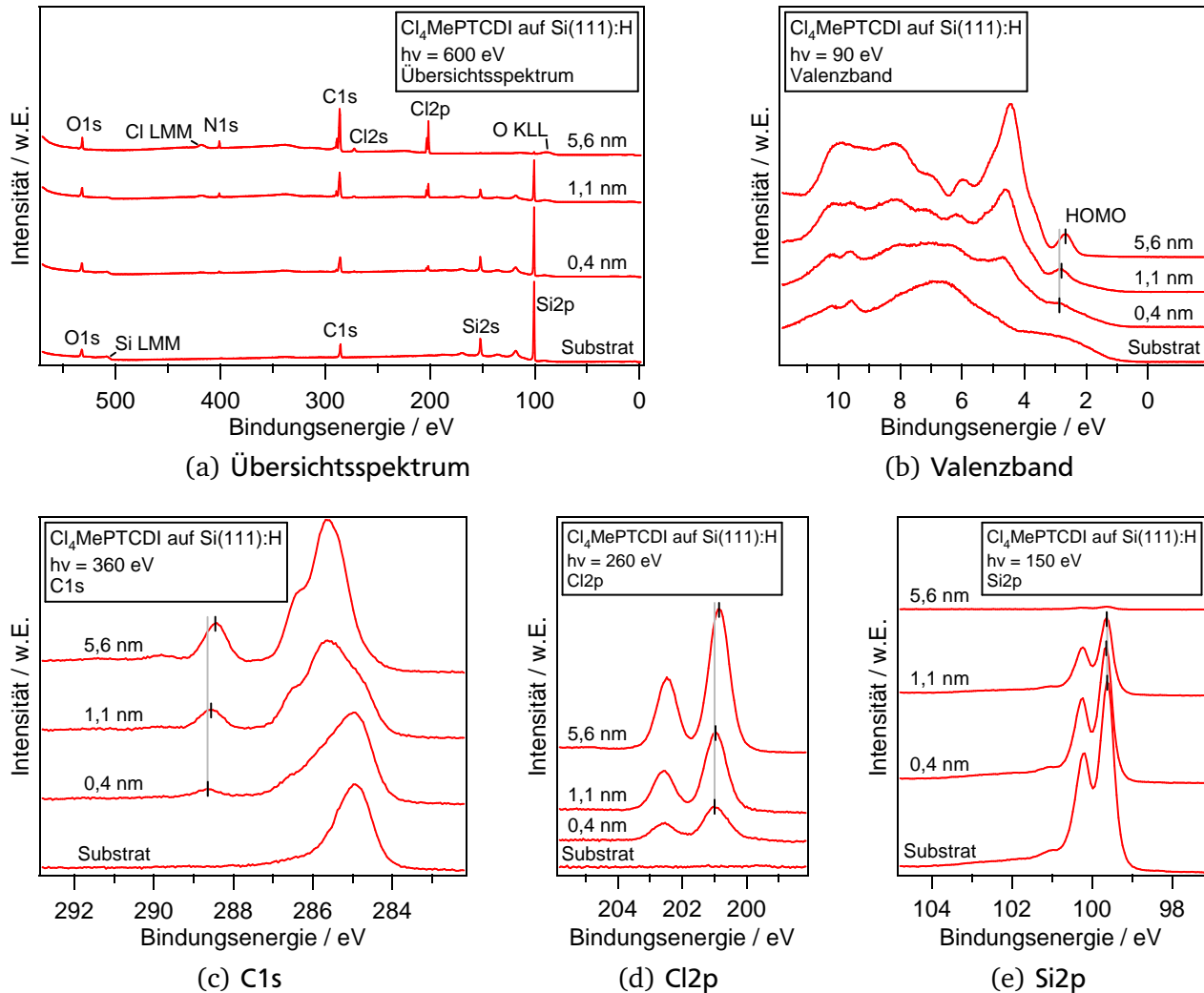
---

Für die Grenzfläche Si(111):H /  $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$  wurde der Farbstoff auf einer Si(111):H-Oberfläche schrittweise mit einer Rate von ungefähr  $0,7\text{ nm/min}$  abgeschieden. Die Photoemissions-Messungen erfolgten an der SoLiAS über einen weiten Photonenenergiebereich hinweg am U49/2-PGM2, sodass alle Rumpfniveau-Emissionen oberflächensensitiv vermessen werden konnten. Das Substrat wurde einen Tag vor Beginn des Experimentes präpariert und über Nacht im Vakuum gelagert. Da für das Experiment nur wenig Zeit zur Verfügung stand, wurden lediglich drei Dampfschritte vorgenommen, sodass die Änderungen in den Spektren vergleichsweise abrupt erscheinen. Trotzdem lässt sich anhand der so gewonnenen Daten ein hinreichend genaues Bild der Situation an der Grenzfläche ableiten.

Nach der Aufnahme eines Übersichtsspektrum mit einer Photonenenergie von 600 eV wurden die Rumpfmmissionen oberflächensensitiv vermessen, wobei davon ausgegangen wurde, dass die größtmögliche Oberflächenempfindlichkeit bei kinetischen Elektronenenergien von 50 – 75 eV besteht. Zusätzlich wurde die Valenzbandregion mit der niedrigstmöglichen Photonenenergie von 90 eV aufgenommen, sodass auch hier oberflächensensitive Daten vorliegen. Die so gewonnenen Spektren sind in Abbildung 6.1 zu sehen. Da sich in allen Rumpfmmissionslinien des Farbstoffes die gleiche Verschiebung mit steigender Schichtdicke zeigt, sind hier nur die C1s- und Cl2p-Detailspektren abgebildet. Die Sekundärelektronenkante konnte aufgrund eines Defektes an der SoLiAS nicht aufgenommen werden, sodass keine Informationen über die Austrittsarbeit und einen möglicherweise vorhandenen Grenzflächendipol vorliegen.

Die jeweils unteren Spektren in Abbildung 6.1 zeigen das gereinigte Substrat. Hier fällt schon im Übersichtsspektrum auf, dass sich im Vergleich zu der im Kapitel 4.1.2 vorgestellten Si(111):H-Probe relativ viele Verunreinigungen auf der Oberfläche befinden. Neben den stark ausgeprägten O1s- und C1s-Emissionen sind auch im Si2p-Spektrum in Abbildung 6.1(e) suboxidische Komponenten bei Bindungsenergien von 101 – 102 eV deutlich sichtbar. Im Valenzbandspektrum in Abbildung 6.1(b) ist keine Si-H-Bindung sichtbar. Bei einer Bindungsenergie von ungefähr 10 eV (dies entspricht einer kinetischen Elektronenenergie von 80 eV) zeigt sich die zweite Ordnung des Synchrotronlichtes ( $h\nu = 180\text{ eV}$ ) in einer schwachen Si2p-Emission. Das Substrat ist nach Berechnung mit den Formeln 3.26 und 3.27 zu 17 – 25 % mit Suboxiden bedeckt und zu 43 % mit Kohlenstoff oder alternativ mit mehr





**Abbildung 6.1.:** Photoemissionsspektren der Grenzfläche Si(111):H / Cl<sub>4</sub>MePTCDI. Die vertikalen grauen und schwarzen Linien dienen zur Veranschaulichung der Verschiebungen.

als einer Monolage mit Kohlenwasserstoffen. Der vergleichsweise hohe Bedeckungsgrad mit Verunreinigungen ist einerseits sicherlich darauf zurückzuführen, dass bei diesem Substrat der Ätzprozess noch nicht so gut beherrscht wurde, andererseits aber auch darauf, dass das Substrat nicht frisch präpariert wurde. Trotzdem ist das Substrat für diese Grenzflächenuntersuchung geeignet, wie im Folgenden erläutert wird.

Aus der experimentell bestimmten Lage der Si2p<sub>3/2</sub>-Emission von 99,63 eV und der publizierten Differenz zwischen Si2p<sub>3/2</sub>-Linie und Valenzbandmaximum von 98,74 eV [98, 99] ergibt sich die Lage der Fermienergie zu 0,89 eV oberhalb des Valenzbandmaximums. Dieser Wert weicht lediglich um 0,02 eV von der in Kapitel 4.1.1 aus der Dotierkonzentration berechneten Lage ab und lässt darauf schließen, dass die Fermienergie trotz der relativ starken Verunreinigung an der Oberfläche nicht gepinnt ist und sich daher zur Charakterisierung der Grenzfläche eignet. Die Si2p-Emission wurde zusätzlich mit einer Photonenenergie von 600 eV aufgenommen. Die Auswertung resultiert ebenfalls in einer Lage der Si2p<sub>3/2</sub>-Emission von 99,63 eV und somit einer identischen Lage der Fermienergie, sodass auf eine Darstellung der Spektren hier verzichtet wird. Die mit einer Photonenenergie von 600 eV aufgenommenen Spektren sind weniger oberflächenempfindlich als bei 150 eV und sollten daher im Falle einer Oberflächenbandverbiegung aufgrund der verunreinigten Oberfläche abweichende Ergebnisse



liefern. Dass dies nicht nachgewiesen werden konnte, deutet ebenfalls darauf hin, dass die Oberfläche für das vorgestellte Grenzflächenexperiment geeignet ist.

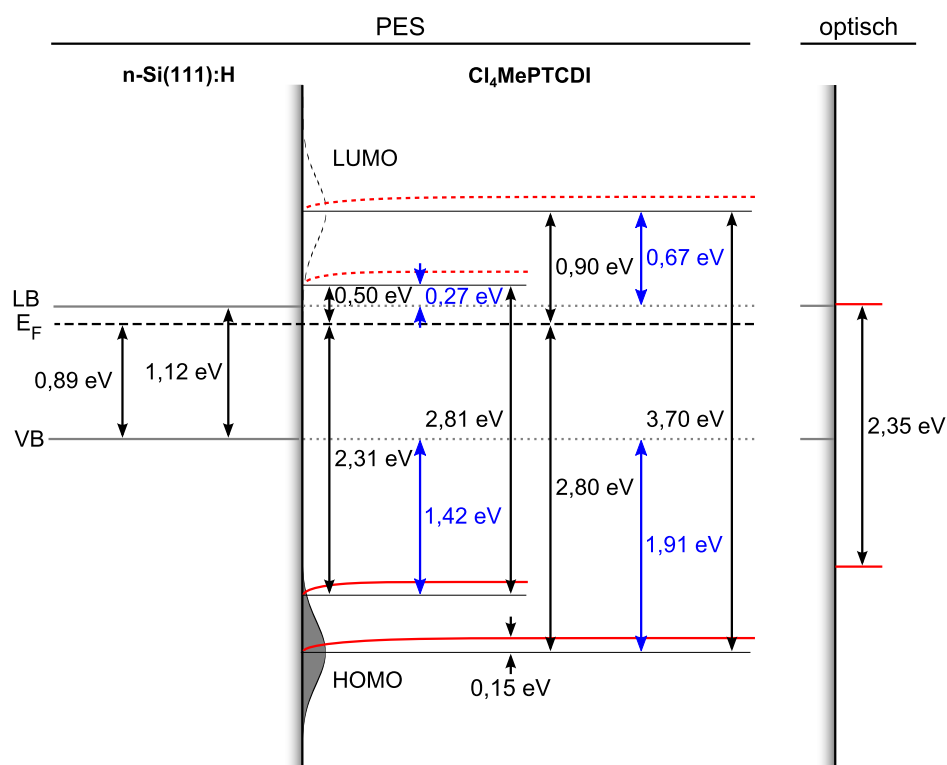
In den darauf folgenden Spektren in Abbildung 6.1 ist gut zu beobachten, wie sich im Übersichtsspektrum in Abbildung 6.1(a) die charakteristischen Emissionslinien für Cl<sub>4</sub>MePTCDI ausbilden. Gleichzeitig ist zu sehen, dass die Si2p-Emission mit zunehmender Cl<sub>4</sub>MePTCDI-Schichtdicke gedämpft wird. Im Si2p-Detailspektrum in Abbildung 6.1(e) ist zusätzlich zu erkennen, dass sich die energetische Position der Si2p-Emission so gut wie nicht verändert. Im Silizium entsteht also durch das Adsorbat höchstens eine sehr geringe Bandverbiegung, die unterhalb der üblicherweise für Photoemissions-Messungen angenommenen Genauigkeit liegt und daher hier vernachlässigt wird. Aus der Stärke der Dämpfung wurden sowohl die nominelle Schichtdicke als auch die Dampftrate ermittelt. Hierzu wurde die mittlere freie Weglänge von Elektronen mit einer kinetischen Energie 500 eV in Cl<sub>4</sub>MePTCDI unter der Annahme einer Dichte von 1,5 g/cm<sup>3</sup> zu  $\lambda = 1,58$  nm berechnet [55, 56].

Das HOMO-Maximum von Cl<sub>4</sub>MePTCDI erscheint in Abbildung 6.1(b) nach dem ersten Dampfschritt bei einer Bindungsenergie von 2,80 eV, die Einsatzkante bei 2,31 eV. Der HOMO-Zustand verschiebt sich dann mit zunehmender Schichtdicke um 0,15 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Nach Abzug der Verbreiterung der Messung durch das Spektrometer ergibt sich als volle Halbwertsbreite des HOMO-Zustandes  $FWHM = 0,58$  eV. Für die Rumpfemissionslinien des Farbstoffes in den Abbildungen 6.1(c) und 6.1(d) wird die gleiche Verschiebung wie beim HOMO-Zustand beobachtet. Für die C1s-Emission wurde die Verschiebung an der am stärksten gebundenen Komponente<sup>1</sup> bei 288,5 eV gemessen, da sich im Bereich 284 – 287 eV die Emission des Farbstoffes mit der Emission der Verunreinigungen überlagert. Im obersten C1s-Spektrum ist die Schulter, welche von an Chlor gebundenen Kohlenstoffatomen stammt, aufgrund der verbesserten Auflösung noch deutlicher zu erkennen als im Photoemissionsspektrum in Kapitel 5.1. Im Cl2p-Spektrum ist die Entstehung und Verschiebung der Emissionslinie ohne störende Komponenten von Substrat-Verunreinigungen ebenso gut zu verfolgen.

Im oberen Si2p-Spektrum in Abbildung 6.1(e) ist zu sehen, dass bei einer Schichtdicke von 5,6 nm immer noch Si2p-Elektronen detektiert werden, auch wenn die Intensität nur noch 1,5 % der ursprünglichen Intensität beträgt. Die Farbstoffschicht ist damit noch nicht dick genug, als dass sicher von einem Abschluss der Grenzflächenprozesse ausgegangen werden kann. Da sich jedoch bis zu dieser Schichtdicke im Substrat keine Bandverbiegung zeigt und auch im Farbstoff nur eine vergleichsweise geringe Verschiebung der Emissionslinien nachgewiesen werden konnte, ergeben sich aus den Messungen trotzdem genügende Informationen für die Beschreibung der Grenzfläche, die in Abbildung 6.2 in einem Banddiagramm zusammengefasst sind.

Die optische Lücke des Cl<sub>4</sub>MePTCDI in Abbildung 6.2 wurde aus den Messungen in Kapitel 5.1 ergänzt. Die Photoemissionslücke für die Einsatzkanten wurde aus dem Schnittpunkt der Absorptions- und Emissionsspektren von Molekülen in Lösung berechnet [57], für die Maxima wurde das Maximum in der optischen Absorption verwendet [45]. Während in der Photoemission die Diskontinuität zwischen Valenzband des Siliziums und Einsatzkante / Maximum des Farbstoff-HOMOs mit 1,42 eV / 1,91 eV sehr groß ausfällt, befinden sich die LUMO-Einsatzkante / das LUMO-Maximum nach den Berechnungen lediglich 0,27 eV / 0,67 eV oberhalb des Leitungsbandminimums. Unter der Annahme, dass die optische Lücke energetisch symmetrisch zur Photoemissionslücke ist, ist der HOMO-Zustand des Farbstoffes für den optischen Übergang damit tief im Valenzband des Siliziums, während sich der LUMO-Zustand nahezu auf der gleichen Energie wie das Leitungsbandminimum des Siliziums befindet. Dies bestätigt im Wesentlichen die Cyclovoltammetrie-Messung und die daraus folgende Grenzfläche im Anderson-Modell aus Kapitel 5.1. Die gemessene Diskontinuität zwischen HOMO-Einsatzkante des Farbstoffes und Valenzbandmaximum des Siliziums ist nur etwas kleiner als die aus den Cyclovoltammetrie-Daten mit Gleichung 5.1 berechnete PES-Diskontinuität von 1,53 eV. Dies lässt eine Injektion von photogenerierten Elektronen an dieser Stelle sehr zweifelhaft erscheinen, so-

<sup>1</sup> Diese Komponente wird durch die Carbonylgruppen hervorgerufen, vergleiche hierzu Kapitel 5.1.



**Abbildung 6.2.:** Banddiagramm der Grenzfläche Si(111):H / Cl<sub>4</sub>MePTCDI aus den Photoemissionsmessungen in Abbildung 6.1. Die Bandlücke von Silizium wurde der Literatur entnommen [10], die optische Lücke von Cl<sub>4</sub>MePTCDI wurde aus den Spektroskopiedaten in Kapitel 5.1 ergänzt. Anschließend wurden hiermit die Photoemissionslücke und damit auch die LUMO-Position von Cl<sub>4</sub>MePTCDI über empirische Formeln aus der Literatur errechnet [45, 57]. Der LUMO-Zustand ist nur gestrichelt eingezeichnet, um anzudeuten, dass seine Lage berechnet und nicht gemessen wurde. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Verläufe von Farbstofforbitalen rot und die Diskontinuitäten zu den Silizium-Bandkanten blau eingezeichnet.

dass Cl<sub>4</sub>MePTCDI wahrscheinlich für eine Anwendung als Sensibilisierungsmolekül in Silizium nicht geeignet ist.

---

## 6.2 Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI

---

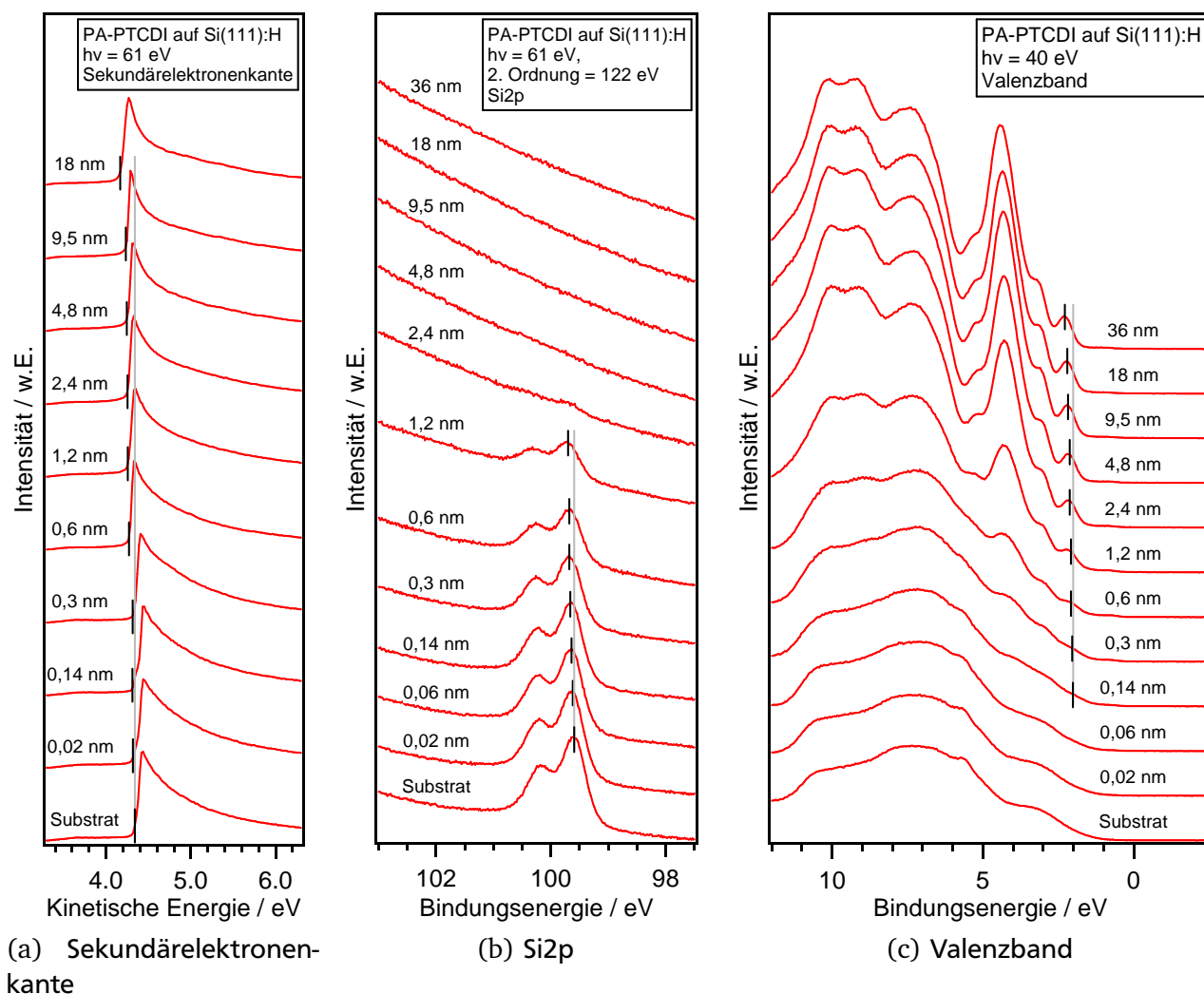
Für die Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI wurde PA-PTCDI auf einer frisch präparierten Si(111):H-Oberfläche schrittweise mit einer Rate von ungefähr  $0,6 \text{ nm}/\text{min}$  abgeschieden. Die Photoemissions-Messungen erfolgten an der SoLiAS mit der größtmöglichen Oberflächenempfindlichkeit am TGM-7. Die höchste zur Verfügung stehende Photonenenergie beträgt dort 130 eV, sodass mit Ausnahme der Si2p-Linie keine weiteren Rumpfniveaus vermessen werden konnten.

Die Si2p-Emission wurde mit einer Photonenenergie von 120 eV aufgenommen. Diese Energie befindet sich schon am Rand des verfügbaren Spektrums des TGM-7, wo die Auflösung vergleichsweise schlecht und die Lichtintensität relativ niedrig ist. Daher wurde die Si2p-Emission zusätzlich mit der zweiten Ordnung von 61 eV-Photonen aufgenommen, also effektiv mit 122 eV. Durch diesen experimentellen Kniff ließ sich das Dublett besser auflösen. Das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis aufgrund der insgesamt niedrigeren Intensität bei der zweiten Ordnung fällt hierbei nicht weiter negativ auf, da die Synchrotronstrahlung eine sehr hohe Brillanz aufweist. Die Valenzbandregion und damit auch der HOMO-Zustand des PA-PTCDI wurden mit einer Photonenenergie von 40 eV vermessen. Schließlich wurde die Sekundärelektronenkante mit einer Photonenenergie von 61 eV aufgenommen.

Die Photoemissions-Messungen der Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI sind in Abbildung 6.3 zu sehen. Da die Position der Si2p-Emission unabhängig von der verwendeten Photonenenergie war, sind in Abbildung 6.3(b) aufgrund der verbesserten Auflösung nur die mit 61 eV aufgenommenen Spektren dargestellt. Während im Bereich des Valenzbandes deutlich der HOMO-Zustand erscheint und weitere Strukturen von PA-PTCDI sichtbar werden, nimmt die Intensität der Si2p-Emissionslinie gleichzeitig ab. Mit zunehmender Schichtdicke verschieben sich alle charakteristischen Merkmale zu höheren Bindungsenergien. Die angegebenen Schichtdicken wurden aus der Dämpfung der Si2p-Emission bestimmt. Da keine Daten zur mittleren freien Weglänge  $\lambda$  für Elektronen in PA-PTCDI zur Verfügung standen und in der Literatur nur Berechnungsmöglichkeiten für Elektronenenergien über 50 eV existieren [56], wurde für die Bestimmung der Schichtdicke  $\lambda = 1 \text{ nm}$  für die kinetische Elektronenenergie von 22 eV angenommen.

Im unteren Spektrum von Abbildung 6.3 ist das Si(111):H-Substrat zu sehen, dessen Austrittsarbeit hier 4,35 eV beträgt. Durch die hier nicht messbaren C1s- und O1s-Emissionslinien war die Berechnung der Bedeckung der Si(111):H-Oberfläche mit Adsorbaten nicht möglich. Die Si2p-Emission in Abbildung 6.3(b) zeigt jedoch keine oxidierte Komponente. Aus der Lage der Si2p<sub>3/2</sub>-Linie bei 99,62 eV und der publizierten Differenz zwischen Si2p<sub>3/2</sub>-Linie und Valenzbandmaximum von 98,74 eV [98, 99] folgt, dass sich das Fermi-niveau 0,88 eV oberhalb des Valenzbandmaximums befindet. Dies ist lediglich 0,01 eV höher als aus der Dotierkonzentration in Kapitel 4.1.1 berechnet wurde und lässt den Schluss zu, dass die Fermienergie an der Oberfläche nicht gepinnt ist. Im Valenzband in Abbildung 6.3(c) ist bei einer Bindungsenergie von 5 – 6 eV deutlich die Si-H-Bindung zu sehen. Aufgrund dieser Ergebnisse und der inzwischen guten Reproduzierbarkeit der Ätzprozedur wird davon ausgegangen, dass die Oberfläche ähnlich sauber wie die in Kapitel 4.1.2 vorgestellte Probe war.

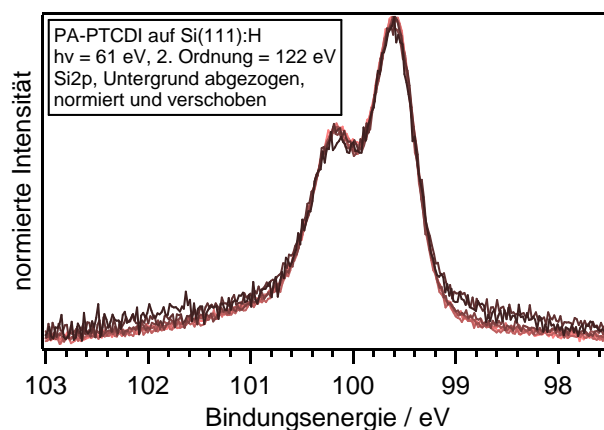
In Abbildung 6.3 ist erkennbar, dass sich mit zunehmender Bedeckung die Sekundärelektronenkante um 0,19 eV und die Si2p-Linie um 0,11 eV verschieben. Der HOMO-Zustand erscheint erstmals bei einer Bedeckung von 0,14 nm. Bei einer Schichtdicke von ungefähr einer Monolage befindet sich sein Maximum bei einer Bindungsenergie von 2,06 eV und die Einsatzkante bei 1,61 eV. Bis zum Abschluss der Grenzfläche verschiebt sich der HOMO-Zustand gegenüber dem Substrat um weitere 0,17 eV zu höheren Bindungsenergien. Aus diesen Verschiebungen resultiert ein Grenzflächendipol von 0,09 eV, der entgegengesetzt zur Richtung der Bandverbiegung zeigt. Die Diskontinuität zwischen Valenzbandmaximum des Siliziums und HOMO-Zustand des PA-PTCDI beträgt 1,07 eV für das HOMO-Maximum und 0,62 eV für die Einsatzkante des HOMO. Die gemessene Diskontinuität zwischen HOMO-Einsatzkante des Farbstoffes und Valenzbandmaximum des Siliziums ist damit fast identisch mit der aus den Cyclovoltammetrie-Daten mit Gleichung 5.1 berechneten PES-Diskontinuität von



**Abbildung 6.3.:** Photoemissions-Spektren der Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI. Die vertikalen grauen und schwarzen Linien dienen zur Veranschaulichung der Verschiebungen. (a) Die Sekundärelektronenkante verschiebt mit zunehmender Schichtdicke zu kleineren kinetischen Elektronenenergien. (b) In der Si2p-Emission ist das Dublett gut aufgelöst. Die Substrat-Emissionslinie wird durch die steigende PA-PTCDI-Bedeckung immer stärker gedämpft. (c) Im Valenzband ist im Substratspektrum deutlich die Si-H-Bindung bei 5 – 6 eV zu sehen. Mit steigender Schichtdicke bilden sich die charakteristischen Merkmale von PA-PTCDI heraus.

0,65 eV. Nach Abzug der Verbreiterung der Messung durch das Spektrometer ergibt sich als volle Halbwertsbreite des HOMO-Zustandes  $FWHM = 0,42$  eV.

In der Si2p-Emission entwickelt sich keine zusätzliche chemisch verschobene Komponente, wie dies für eine Bindung zwischen PA-PTCDI und Silizium erwartet werden würde [136]. Da dies in Abbildung 6.3(b) nicht sofort ersichtlich ist, wurde der Untergrund der Si2p-Spektren abgezogen, anschließend wurden die Spektren auf ihre jeweils maximale Intensität normiert und die Energieachse so angepasst, dass die Bandverbiegung ausgeglichen wird. Das Ergebnis dieser Spektrenbearbeitung ist in Abbildung 6.4 zu sehen. Um die Spektren voneinander unterscheiden zu können, wurden sie mit steigender Schichtdicke dunkler eingefärbt. Bis auf das erhöhte Rauschen, welches sich mit steigender Schichtdicke durch den verringerten Anteil der Si2p-Emission am gesamten Spektrum ergibt, ist keine wesentliche Änderung in den Spektren feststellbar, sodass hier keine chemische Anbindung des PA-PTCDI an das Silizium nachgewiesen werden kann.

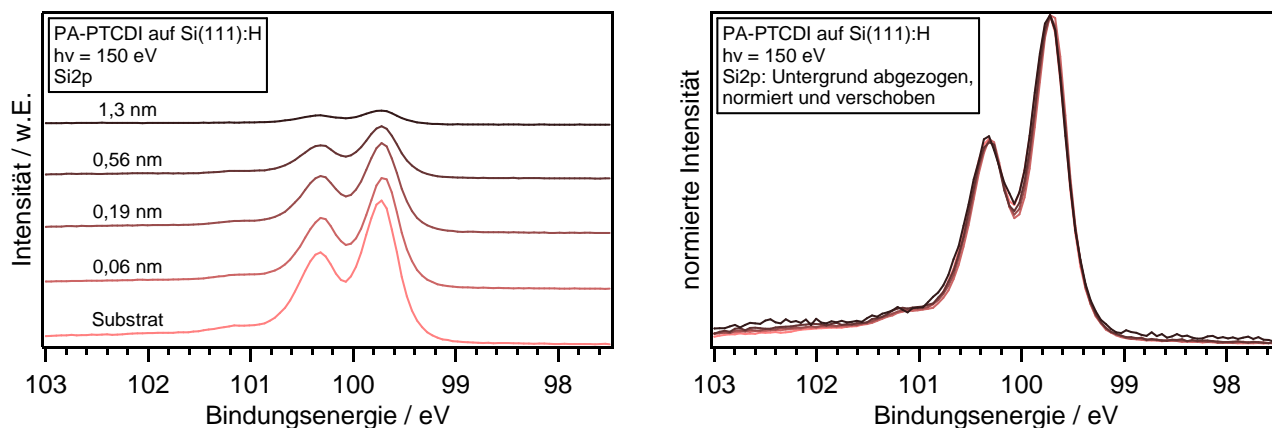


**Abbildung 6.4.:** Si2p-Spektren aus Abbildung 6.3(b) nach Untergrundabzug, Normierung und energetischer Verschiebung. Da sich keine chemisch verschobene Komponente bei höheren Bindungsenergien zeigt, scheint das PA-PTCDI hier nicht mit der Si(111):H-Oberfläche reagiert zu haben.

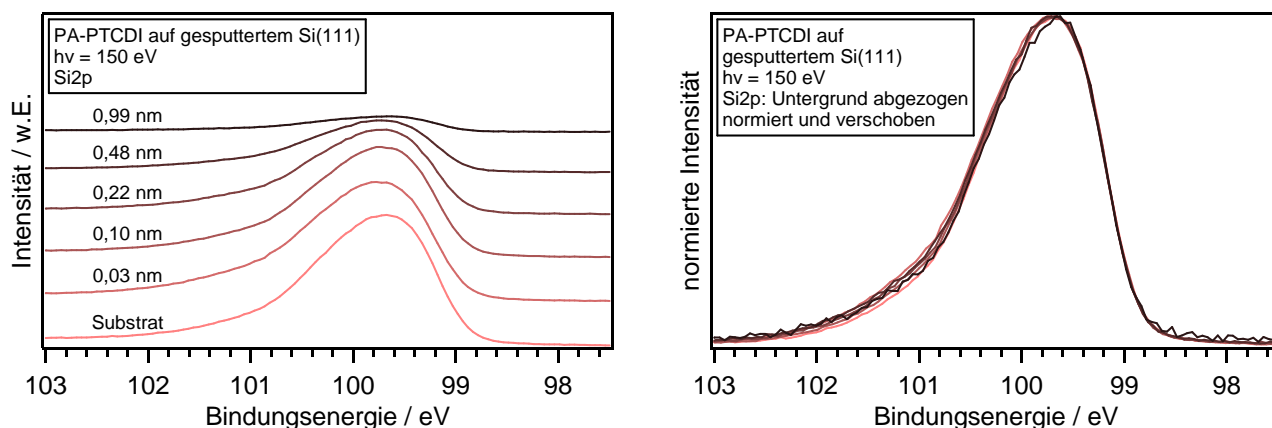
Da eine chemische Verbindung zwischen PA-PTCDI und Silizium jedoch prinzipiell zu einem verbesserten Ladungstransfer führen könnte, wäre ein Nachweis der Reaktivität von großem Interesse. Weil während des Grenzflächenexperimentes am TGM-7 die Si2p-Emission nicht mit der höchstmöglichen Oberflächensensitivität vermessen werden konnte, wurde das Experiment noch einmal am U49/2-PGM2 wiederholt. Das Experiment wurde allerdings bei einer dünneren PA-PTCDI-Schicht beendet, da der Fokus auf einer Veränderung in der Form der Si2p-Emission lag, welche nur innerhalb der ersten Monolage zustande kommen sollte. PA-PTCDI wurde hier mit einer niedrigeren Rate von  $0,25 \text{ nm/min}$  aufgedampft, um möglichst kontinuierlich geringe Änderungen an der Oberfläche detektieren zu können. Die Rate und die Schichtdicke wurden wieder aus der Dämpfung der Si2p-Emission ermittelt, wobei diesmal für die kinetische Elektronenenergie von 50 eV mit der Annahme einer Dichte von  $1,5 \text{ g/cm}^3$  eine mittlere freie Weglänge von  $\lambda = 0,55 \text{ nm}$  berechnet wurde [55, 56].

Die Si2p-Emission wurde mit Photonenenergien von 130, 150 und 155 eV aufgenommen, da sich in diesem Bereich die größtmögliche Oberflächenempfindlichkeit ergeben sollte. In der C1s-Emission sollte sich eine chemische Bindung prinzipiell ebenso bemerkbar machen, da ein PA-PTCDI-Molekül jedoch 54 Kohlenstoffatome besitzt und nur eines hiervon durch eine chemische Bindung eine kleine Verschiebung erfahren würde, wäre der Nachweis einer Reaktion anhand des C1s-Spektrums deutlich schwieriger. In Abbildung 6.5 sind daher lediglich die während des Experimentes aufgenommenen Si2p-Spektren gezeigt. Zwischen den unterschiedlichen Anregungsenergien war außer dem unterschiedlich hohen Untergrund kein Unterschied feststellbar, sodass hier nur die Spektren gezeigt werden, die mit einer Photonenenergie von 150 eV aufgenommen wurden. Zusätzlich wurden die Spektren wie oben bearbeitet, um eine Änderung besser erkennen zu können. Es ist deutlich zu sehen, dass sich auch mit oberflächensensitiverer Photoemission keine chemisch verschobene Komponente im Si2p-Spektrum zeigt. Dies lässt entweder den Schluss zu, dass PA-PTCDI keine Reaktion mit Silizium eingeht, oder dass die Si(111):H-Oberfläche chemisch zu inert für eine Reaktion ist.

Da die Si(111):H-Oberfläche für ihre chemische Stabilität bekannt ist, wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, bei dem die Siliziumoberfläche durch Sputtern vom Oxid befreit und gleichzeitig stark aufgeraut wurde. Anschließend wurde PA-PTCDI mit einer sehr geringen Rate von  $0,10 \text{ nm/min}$  aufgebracht. Auch dieses Experiment wurde am U49/2-PGM2 durchgeführt. Die Si2p-Emission wurde wiederum mit den Photonenenergien 130, 150 und 155 eV vermessen. In Abbildung 6.6 sind wieder die Si2p-Spektren, die mit einer Photonenenergie von 150 eV aufgenommen wurden, gezeigt, da auch hier zwischen den unterschiedlichen Anregungsenergien außer dem Untergrund kein Unter-



**Abbildung 6.5.:** Oberflächensensitivere Si<sub>2</sub>p-Spektren der Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI. Links sind die aufgenommenen Spektren zu sehen, bei denen sich wie im oben vorgestellten Grenzflächenexperiment mit steigender Schichtdicke eine Dämpfung und gleichzeitig eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien zeigt. Rechts sind die gleichen Spektren zu sehen, nachdem der Untergrund abgezogen wurde, die Intensität auf das Maximum normiert wurde und die Energieachse angepasst wurde, um die Bandverbiegung zu kompensieren. Eine chemisch verschobene Komponente, die eine Reaktion des PA-PTCDI mit dem Silizium anzeigen würde, lässt sich hier ebenfalls nicht nachweisen.



**Abbildung 6.6.:** Si<sub>2</sub>p-Spektren der Grenzfläche zwischen gesputtertem Silizium und PA-PTCDI. Links sind die aufgenommenen Spektren zu sehen, die aufgrund der aufgerauten Oberfläche deutlich verbreitert sind und keine Dublettaufspaltung mehr zeigen. Rechts sind die gleichen Spektren zu sehen, nachdem der Untergrund abgezogen wurde, die Intensität auf das Maximum normiert wurde und die Energieachse angepasst wurde, um die immer noch nachweisbare Bandverbiegung zu kompensieren. Auch hier zeigt sich keine chemisch verschobene Komponente, die eine Reaktion zwischen PA-PTCDI und Silizium anzeigen würde.

schied feststellbar war. Zusätzlich wurden die Spektren wie zuvor beschrieben bearbeitet, um eine Änderung besser aufspüren zu können.

Es zeigt sich auch hier, dass trotz reaktiverer Siliziumoberfläche keine Reaktion mit PA-PTCDI in einer chemisch verschobene Komponente im Si<sub>2</sub>p-Spektrum zum Vorschein kommt. Daher kann abschließend festgestellt werden, dass PA-PTCDI wahrscheinlich nicht über die Allylgruppe chemisch an Silizium anbindet, anders als dies eventuell zu erwarten gewesen wäre. Allerdings kann diese Reaktion mit den hier vorgestellten Experimenten nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da das Aufbringen des Farbstoffes hier nur über PVD vorgenommen wurde. Vielleicht wäre bei einer anderen Präparati-

on eine Reaktion möglich, für die Herstellung von Kompositen mit Dünnschichtsilizium, die in einem UHV-Prozess auf PVD zurückgreifen muss, kann eine solche Reaktion jedoch nicht erreicht werden.

Zusätzlich zu den hier vorgestellten Experimenten wurde mit XPS am DAISY-MAT noch untersucht, ob sich durch Einkoppeln von zusätzlicher Energie während des Bedampfens eine Reaktion einstellt. Dazu wurde die Siliziumoberfläche während der Abscheidung durch ein Magnesiumfluoridfenster mit einer Kaltlichtquelle<sup>2</sup> bestrahlt, sodass für eine mögliche Reaktion zusätzliche Energie zur Verfügung stand. Allerdings zeigte sich auch hier kein Effekt, sodass auf die Darstellung dieser Spektren verzichtet wird.

Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Reaktion von Alkenen mit Siliziumoberflächen auf Si(100)-Oberflächen mit einer  $2 \times 1$ -Rekonstruktion stattfindet [127, 128]. Die Si(111):H-Oberfläche mit ihrer  $1 \times 1$ -Rekonstruktion wird zwar wegen ihres leicht abzuspaltenden Wasserstoffes als sehr nützlich für eine solche Reaktion angesehen [127] und für derartige Experimente mit Alkanen bereits verwendet [136], scheint jedoch im vorliegenden Fall nicht geeignet zu sein. Auf eine Wiederholung der hier vorgestellten Experimente mit einer Si(100)-Oberfläche mit einer  $2 \times 1$ -Rekonstruktion wurde verzichtet, da deren Präparation einerseits einen erheblichen zusätzlichen Aufwand bedeutet hätte und andererseits die chemische Anbindung des Moleküls an die Siliziumoberfläche keine zwingende Voraussetzung für einen Ladungstransfer darstellt: Eine chemische Anbindung sollte im vorliegenden Fall den Ladungsträgertransfer nur unterstützen, ihn jedoch nicht prinzipiell erst ermöglichen, außerdem könnte eine chemische Anbindung unter Umständen bei dem in der Zielanwendung verwendeten  $\mu\text{c-Si:H}$  trotzdem auftreten, weil den PA-PTCDI-Molekülen eine reaktivere Umgebung angeboten wird.

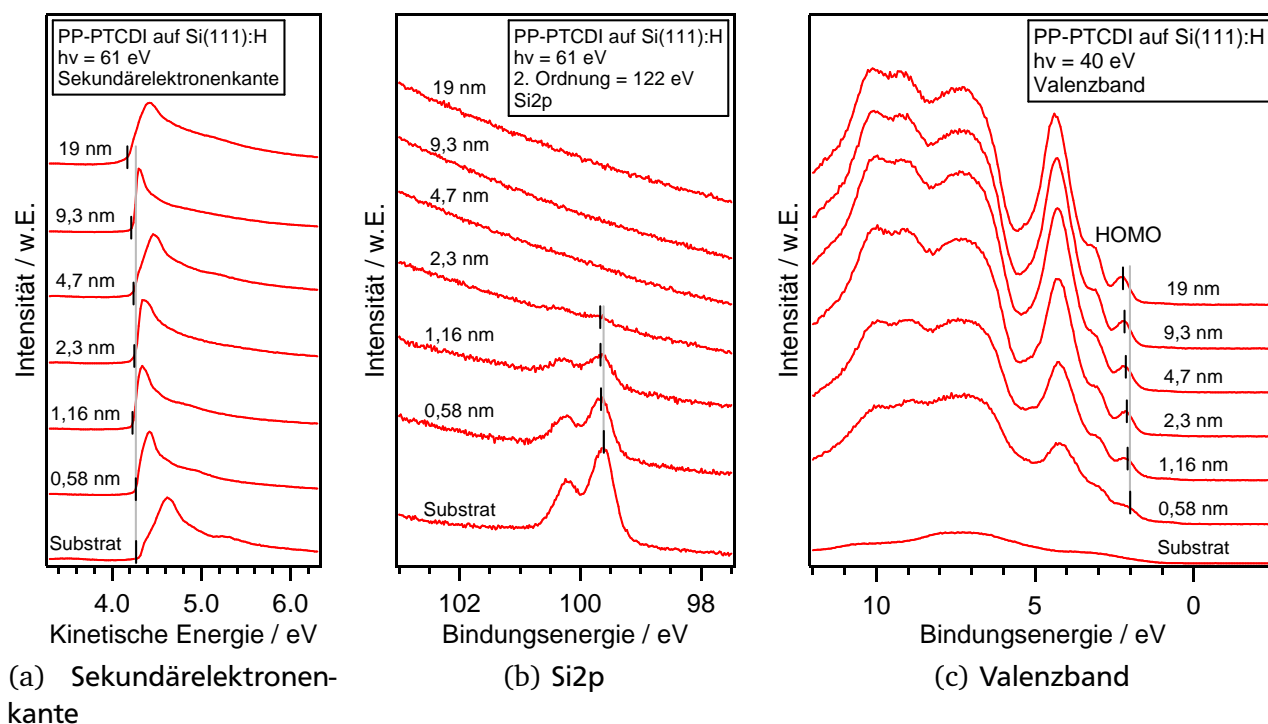
Damit ist die Grenzfläche chemisch und elektronisch beschrieben. Das hieraus resultierende Bandendiagramm ist in Abbildung 6.7 gezeigt und spiegelt die zuvor gewonnenen Erkenntnisse wieder: Die Bandverbiegung im Silizium zu höheren Bindungsenergien, der Grenzflächendipol in entgegengesetzter Richtung, die Diskontinuität zwischen Valenzband des Siliziums und HOMO des PA-PTCDI und die Verschiebung des HOMO-Zustandes zu höheren Bindungsenergien. Die optische Lücke wurde im Diagramm aus den Messungen in Kapitel 5.3 ergänzt. Die Photoemissionslücke für die Einsatzkanten wurde aus dem Schnittpunkt der Absorptions- und Emissionsspektren von Molekülen in Lösung berechnet [57], für die Maxima wurde das Maximum in der optischen Absorption verwendet [45]. Daraus ergibt sich eine Diskontinuität zwischen Leitungsbandminimum des Siliziums und LUMO des PA-PTCDI von 1,26 eV für das Maximum und 0,73 eV für die Einsatzkante. Dies ist nur etwas größer als die Diskontinuität zwischen Valenzbandmaximum und HOMO, sodass von einer nahezu symmetrischen Position der PA-PTCDI-Lücke im Vergleich zur Silizium-Bandlücke ausgegangen werden kann. Dies wird auch in der Positionierung der optischen Lücke im Vergleich zu den Silizium-Bandkanten deutlich, wobei wiederum davon ausgegangen wurde, dass die Position der optischen Lücke symmetrisch zur Photoemissionslücke ist.

Insgesamt ergibt sich damit für PA-PTCDI ein sehr positives Bild in Bezug auf die spätere Anwendung als Sensibilisierungsmolekül in Silizium: Der HOMO-Zustand liegt energetisch deutlich unterhalb des Valenzbandmaximums, der LUMO-Zustand oberhalb des Leitungsbandminimums. Dies bestätigt im Wesentlichen die Cyclovoltammetrie-Messung ebenso wie die kombinierte PES/IPES-Messung und die daraus folgenden Grenzflächen im Anderson-Modell aus Kapitel 5.3. Die berechnete HOMO-LUMO-Lücke ist etwas kleiner als die mit PES und IPES gemessene Lücke, der Unterschied fällt mit 0,07 eV für die Einsatzkanten und 0,26 eV für die Maxima jedoch gering aus. Außerdem ist die Bandverbiegung vergleichsweise gering. Somit scheinen für eine Injektion beider Ladungsträgersorten vom PA-PTCDI ins Silizium die besten Voraussetzungen zu bestehen.

<sup>2</sup> Bei der Lampe handelte es sich um das Modell KL750 von Schott, welches mit einer 75 W-Halogenlampe eine Farbtemperatur von 3200 K erreicht. Dies entspricht im Maximum der Intensität einer Photonenenergie von 1,37 eV.





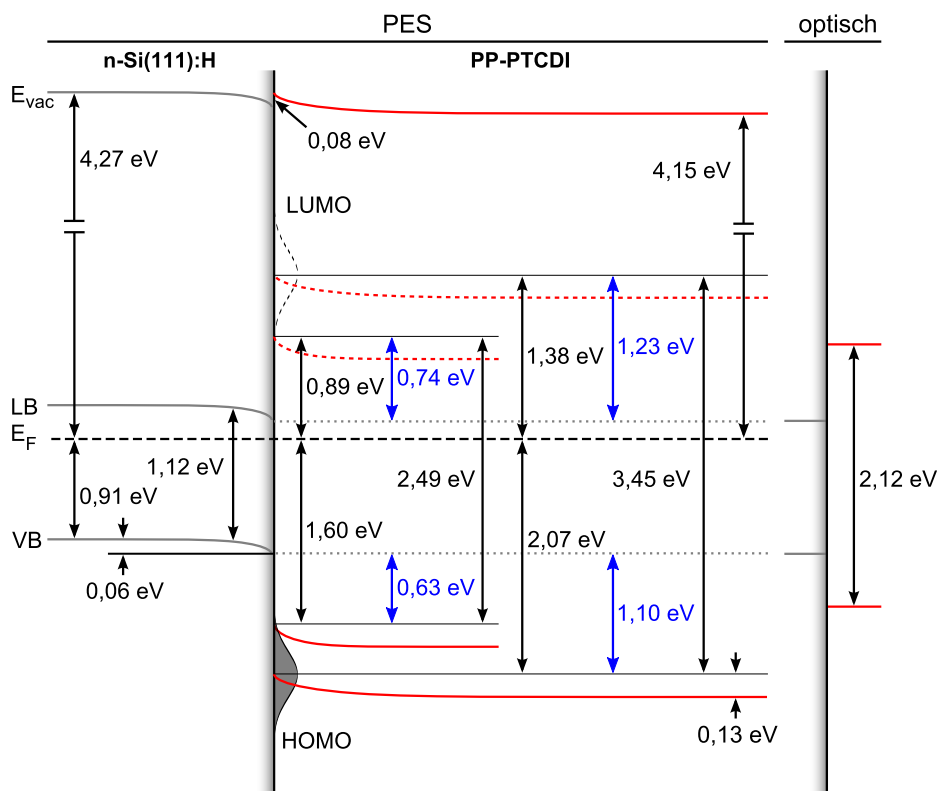


**Abbildung 6.8.:** Photoemissions-Spektren der Grenzfläche Si(111):H / PP-PTCDI. Die vertikalen grauen und schwarzen Linien dienen zur Veranschaulichung der Verschiebungen. (a) Die Sekundärelektronenkante verschiebt mit zunehmender Schichtdicke zu kleineren kinetischen Elektronenenergien. (b) In der Si2p-Emission ist das Dublett gut aufgelöst. Die Substrat-Emissionslinie wird durch die steigende PP-PTCDI-Bedeckung immer stärker gedämpft. (c) Im Valenzband bilden sich mit steigender Schichtdicke schnell die charakteristischen Merkmale von PP-PTCDI heraus.

dargestellt sind. Mit zunehmender Schichtdicke verschieben sich alle charakteristischen Merkmale zu höheren Bindungsenergien. Die Intensität der Si2p-Emissionslinie nimmt aufgrund der hohen Rate sehr schnell ab, während im Bereich des Valenzbandes deutlich der HOMO-Zustand erscheint und die weiteren charakteristischen Emissionen von PP-PTCDI sichtbar werden. Die Schichtdicke wurde wiederum aus der Dämpfung der Si2p-Emission bestimmt. Da auch für Elektronen in PP-PTCDI keine Daten zur mittleren freien Weglänge  $\lambda$  zur Verfügung standen, wurde für die Bestimmung der Schichtdicke ebenfalls  $\lambda = 1$  nm für die kinetische Elektronenenergie von 22 eV angenommen.

Im unteren Spektrum von Abbildung 6.8 ist das Si(111):H-Substrat zu sehen, dessen Austrittsarbeit hier 4,27 eV beträgt. Die Si2p-Emission zeigt wieder keine oxidierte Komponente. Aus der Lage der Si2p<sub>3/2</sub>-Linie bei 99,65 eV folgt, dass sich das Fermi-niveau 0,91 eV oberhalb des Valenzbandmaximums befindet. Dies ist 0,04 eV mehr als aus der Dotierkonzentration in Kapitel 4.1.1 berechnet wurde, so dass im Rahmen des Fehlers noch von einer ungepinnten Fermienergie an der Oberfläche ausgegangen werden kann. Im Valenzband ist bei einer Bindungsenergie von 5 – 6 eV keine Si-H-Bindung zu sehen, was jedoch auch mit der Dispersionsrelation der Si-H-Bindung in der Photoemission zusammenhängen kann [112]. Die Siliziumoberfläche ist damit wahrscheinlich etwas stärker mit Verunreinigungen belegt als das Substrat im Grenzflächenexperiment Si(111):H / PA-PTCDI, die Verunreinigungen beeinträchtigen jedoch das hier vorgestellte Experiment nicht.

In Abbildung 6.8 ist klar erkennbar, dass sich mit zunehmender Bedeckung die Sekundärelektronenkante um 0,12 eV und die Si2p-Linie um 0,06 eV verschieben. Der HOMO-Zustand erscheint bereits ab dem ersten Dampfschritt, sein Maximum liegt bei einer Bindungsenergie von 2,07 eV und die Einsatzkante bei 1,60 eV. Der HOMO-Zustand verschiebt sich dann gegenüber dem Substrat um weitere 0,13 eV zu höheren Bindungsenergien, sodass die abschließend beobachtete Bindungsenergie



**Abbildung 6.9.:** Banddiagramm der Grenzfläche Si(111):H / PP-PTCDI aus den Photoemissions-Messungen in Abbildung 6.8. Die Bandlücke von Silizium wurde der Literatur entnommen [10], die optische Lücke von PP-PTCDI wurde aus den Spektroskopiedaten in Kapitel 5.4 ergänzt. Anschließend wurden hiermit die Photoemissionslücke und damit auch die LUMO-Position von PP-PTCDI über empirische Formeln aus der Literatur errechnet [45, 57]. Der LUMO-Zustand ist nur gestrichelt eingezeichnet, um anzudeuten, dass seine Lage berechnet und nicht gemessen wurde. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Verläufe von Farbstofforbitalen rot und die Diskontinuitäten zu den Silizium-Bandkanten blau eingezeichnet.

von 2,20 eV am Maximum und 1,73 eV an der Einsatzkante sehr ähnlich den in Kapitel 6.2 gefundenen Werten für PA-PTCDI von 2,23 eV und 1,78 eV sind. Aus diesen Verschiebungen resultiert ein nahezu identischer Grenzflächendipol von 0,08 eV, der ebenso wie an der Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI entgegen der Richtung der Bandverbiegung zeigt. Die Diskontinuität zwischen Valenzbandmaximum des Siliziums und HOMO-Zustand des PP-PTCDI beträgt 1,10 eV für das Maximum und 0,63 eV für die Einsatzkante. Die gemessene Diskontinuität zwischen HOMO-Einsatzkante des Farbstoffes und Valenzbandmaximum des Siliziums ist damit wieder fast identisch mit der aus den Cyclovoltammetrie-Daten mit Gleichung 5.1 berechneten PES-Diskontinuität von 0,62 eV. Nach Abzug der Verbreiterung der Messung durch das Spektrometer ergibt sich als volle Halbwertsbreite des HOMO-Zustandes  $FWHM = 0,49$  eV. Das hieraus resultierende Banddiagramm ist in Abbildung 6.9 gezeigt.

Das Banddiagramm zeigt im Wesentlichen noch einmal, wie ähnlich sich PP-PTCDI und PA-PTCDI sind. Die optische Lücke wurde aus der Messung in Kapitel 5.4 im Diagramm ergänzt. Die Photoemissionslücke für die Einsatzkanten wurde aus dem Schnittpunkt der Absorptions- und Emissionsspektren von Molekülen in Lösung berechnet [57], für die Maxima wurde das Maximum in der optischen Absorption verwendet [45]. Daraus ergibt sich eine Diskontinuität zwischen Leitungsbandminimum des Siliziums und LUMO des PP-PTCDI von 1,23 eV für das Maximum und 0,74 eV für die Einsatzkante. Dies ist wieder etwas größer als die Diskontinuität zwischen Valenzbandmaximum und HOMO,

---

bewegt sich jedoch in einem ähnlichen Bereich, sodass auch hier von einer nahezu symmetrischen Position der PP-PTCDI-Lücke im Vergleich zur Silizium-Bandlücke ausgegangen werden kann. Dies wird auch in der Positionierung der optischen Lücke im Vergleich zu den Silizium-Bandkanten deutlich, wobei wiederum davon ausgegangen wurde, dass die Position der optische Lücke symmetrisch zur Photoemissionslücke ist.

Der größte Unterschied zwischen den Grenzflächen von Si(111):H und PA-PTCDI bzw. PP-PTCDI ist tatsächlich auf der Seite des Siliziums zu finden, wo sich die Austrittsarbeiten um 0,08 eV und die Bandverbiegungen um 0,05 eV unterscheiden. Für die vollständig ausgebildeten Grenzflächen sind die Unterschiede hingegen unterhalb der allgemein für XPS angenommenen Ungenauigkeit von 0,05 eV. Die Substitution der Allylgruppen durch Propylgruppen ändert demnach die Grenzfläche zu Silizium nur unwesentlich, wie dies auch anhand der fehlenden Reaktivität zwischen Si(111):H und PA-PTCDI schon vermutet werden konnte.

---

## 6.4 Abschlussbetrachtung

---

Abschließend lässt sich damit festhalten, dass sowohl PA-PTCDI als auch PP-PTCDI anhand der Analyse der Grenzfläche zu Silizium geeignet erscheinen, um als Sensibilisierungsmoleküle in Dünnschicht-Siliziumsolarzellen eingesetzt zu werden. PP-PTCDI wurde allerdings nur in einer geringen Menge für die hier vorgestellte Gegenüberstellung mit PA-PTCDI synthetisiert und daher nicht weiter verwendet. Cl<sub>4</sub>MePTCDI hingegen erscheint aufgrund der Grenzfläche zu Silizium ungeeignet für die vorgesehene Anwendung und wird daher ebenfalls nicht weiter untersucht.

Aus den hier vorgestellten Experimenten lassen sich zwei weitere wichtige Punkte schlussfolgern, die für die experimentelle Untersuchung von Grenzflächen von Bedeutung sind: Erstens ergibt die Berechnung der HOMO-LUMO-Lücke anhand von empirisch bestimmten Zusammenhängen aus der Literatur [45, 57] hinreichend genau die kombinierte PES/IPES-Messung von PA-PTCDI wieder, obwohl es sich bei den in der Literatur untersuchten Materialien größtenteils um Vertreter anderer Molekülklassen handelt. Speziell für PA-PTCDI scheint allerdings die auf einem größeren Datensatz basierende Berechnung der Einsatzkanten-Lücke [57] etwas besser zu funktionieren als die Berechnung der Maxima-Lücke [45].

Zweitens konnte bei allen drei hier vorgestellten Grenzflächen festgestellt werden, dass die vorherigen Cyclovoltammetrie-Messungen und die daraus folgenden Grenzflächenanpassungen im Anderson-Modell von den tatsächlich gemessenen Grenzflächen nur wenig abweichen. Dies lässt sich sicherlich darauf zurückführen, dass die beobachteten Bandverbiegungen und Grenzflächendipole vergleichsweise gering waren. Daraus folgt jedoch, dass für Moleküle, bei denen anhand anderer Überlegungen ebenfalls nur eine geringe Bandverbiegung und ein kleiner Grenzflächendipol erwartet werden kann, die Cyclovoltammetrie-Messung eine hinreichend genaue Wiedergabe der Grenzflächenanpassung liefern kann, wenn keine Photoemissions-Messungen durchgeführt werden können.

## 7 Mikrokristallines Silizium

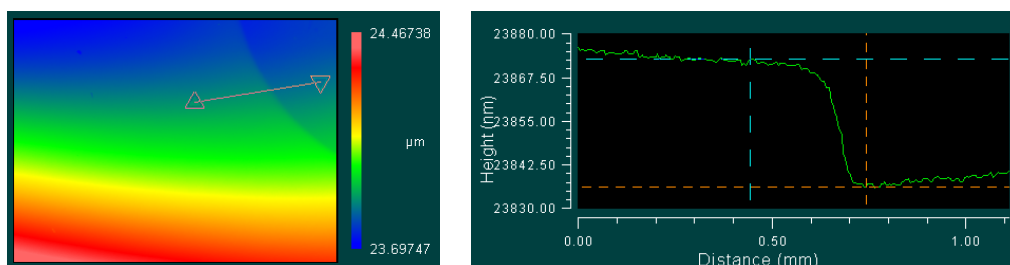
In diesem Kapitel wird das in der HWCVD-Anlage hergestellte Silizium vorgestellt. Es handelt sich dabei überwiegend um  $\mu\text{c-Si:H}$ , welches zu Beginn der Arbeit auf Corning Glas 7059 und anschließend auf Quarzglas abgeschieden wurde. Die Proben, an denen Photoemission gemessen wurde, wurden auf leitfähigen ITO-Substraten hergestellt, da die zu geringe Querleitfähigkeit der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten ansonsten zu Aufladung durch den Photoemissions-Prozess führt. Die Siliziumschichten wurden nach den hier vorgestellten Charakterisierungen zu den Projektpartnern in Oldenburg geschickt, wo weitere Messungen an den Proben vorgenommen wurden.

### 7.1 Schichtdicke & Ratenbestimmung

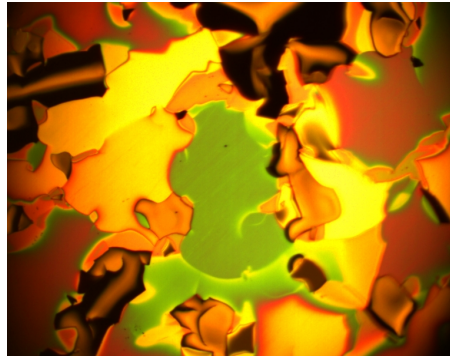
Die Bestimmung der Depositionsrate wurde mithilfe der Weißlichtinterferometrie durchgeführt. Dazu wurden Proben mit unterschiedlich langer Depositionszeit auf Corning Glas 7059 bei einer Substrattemperatur von  $250^\circ\text{C}$  hergestellt. Anschließend wurden die Schichtdicken im Weißlichtinterferometer bestimmt. In Abbildung 7.1 ist ein Beispiel für eine solche Schichtdickenbestimmung gezeigt.

Die 30 min lange Beschichtung hat in dem  $2,8 \times 2,1 \text{ mm}^2$  großen Probenausschnitt deutlich das Kreissegment ausgespart, an dem die Probe mit der Schraube auf dem Probenhalter befestigt war. Aus der gemessenen Schichtdicke von gut 30 nm ergibt sich daher hier eine Beschichtungsrate von ungefähr  $1 \text{ nm}/\text{min}$ , welche im Anschluss auch aus optischen Spektroskopiedaten der Projektpartner aus Oldenburg an weiteren, unterschiedlich dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten bestätigt wurde. Daher wird für alle in dieser Arbeit vorgestellten Siliziumschichten die Beschichtungszeit in Minuten gleichgesetzt mit der nominellen Schichtdicke in Nanometern.

Zusätzlich wurde untersucht, wie dick die  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten hergestellt werden können. Dabei zeigte sich, dass die Schicht oberhalb einer Beschichtungszeit von acht Stunden instabil wird. Zum Nachweis wird in Abbildung 7.2 die Mikroskopaufnahme einer Probe gezeigt, die bei einer Substrattemperatur von  $250^\circ\text{C}$  16 Stunden lang beschichtet wurde. Schon im Vakuum konnte nach Beschichtungsende die Bildung kleiner Risse an der Oberfläche beobachtet werden, nach dem Ausschleusen aus dem Vakuum erfasst dieses Verhalten dann innerhalb weniger Minuten die gesamte Schicht und die Schicht delaminierte in kleinen Plättchen. Die maximale Dicke einer  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht liegt damit



**Abbildung 7.1.:** Bestimmung der Schichtdicke einer  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht mithilfe der Weißlichtinterferometrie. Links ist in Falschfarben das Bild der Oberflächen abgebildet, wobei in der rechten oberen Ecke deutlich das Kreissegment zu sehen ist, welches durch die Abdeckung des Substrates mit dem Schraubenkopf nicht beschichtet wurde. Rechts ist das Profil abgebildet, anhand dessen die Schichtdicke bestimmt wurde.



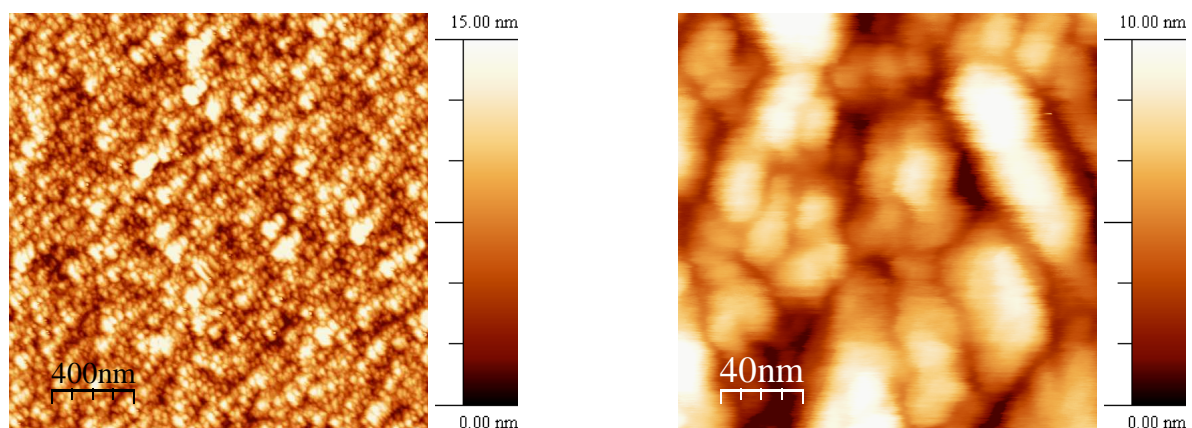
**Abbildung 7.2.:** Mikroskopaufnahme von abgeblätterten Siliziumplättchen einer zu lange beschichteten Probe. Die unterschiedlichen Farben entstehen durch Interferenzeffekte.

unter den gegebenen Depositionsbedingungen bei ungefähr 500 nm, was für  $\mu\text{c-Si:H}$  als photoaktive Schicht in einer Solarzelle relativ gering ist, für die weiteren Untersuchungen aber vollkommen ausreicht.

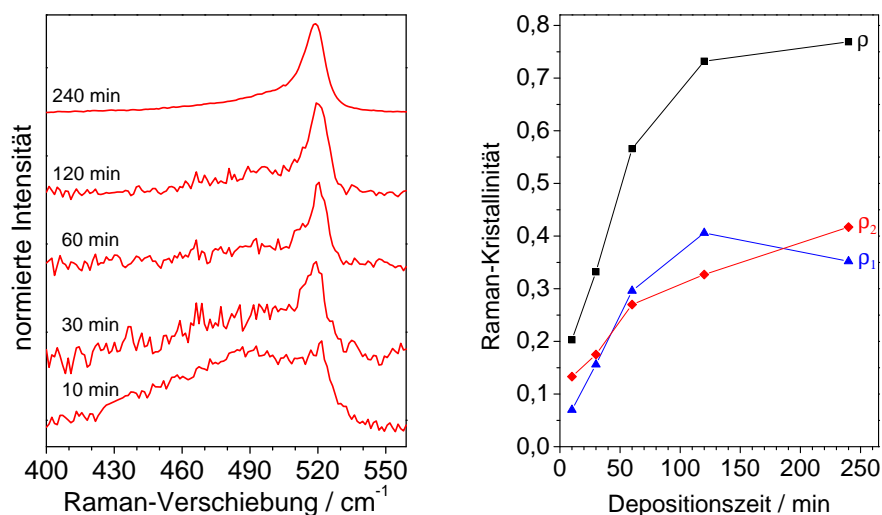
## 7.2 Strukturuntersuchungen

Um zu untersuchen, ob sich auf dem Substrat geschlossene Siliziumschichten ausbilden, wurde die Oberfläche mit AFM vermessen. Am Beispiel einer 240 nm dicken Schicht auf Corning Glas 7059, hergestellt bei einer Substrattemperatur von 250 °C, ist in Abbildung 7.3 anhand der Höheninformationen ersichtlich, dass zumindest für dicke Schichten keine Löcher vorhanden sind. Gleichzeitig kann aus der rechten Aufnahme abgeschätzt werden, dass die Korngröße des Siliziums ungefähr 20 – 50 nm beträgt. Für Siliziumschichten auf Quarzglas waren die Ergebnisse ähnlich, sie werden deshalb hier nicht gesondert aufgeführt.

Mikrokristallines Silizium besteht, wie bereits in Kapitel 1.1.1 erwähnt, aus einer Mischung von kristallinen und amorphen Phasen. Um den kristallinen Anteil bestimmen zu können, sind prinzipiell mehrere Messmethoden geeignet. Neben der hier verwendeten Raman-Spektroskopie kommen in der Literatur auch Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und spektroskopische Ellipsometrie zum Einsatz [72]. Bei den hier vorgestellten Raman-Spektren wurde wie in Ka-



**Abbildung 7.3.:** AFM-Aufnahme an einer 240 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht, gemessen im Kontakt-Modus. Links ist für einen größeren Ausschnitt gut zu sehen, dass die Schicht geschlossen ist. Anhand der rechten Aufnahme kann die Korngröße zu 20 – 50 nm abgeschätzt werden. Die ausgefransten Ränder sind hier der Tatsache geschuldet, dass nur ein sehr kleiner Ausschnitt vermessen wurde.



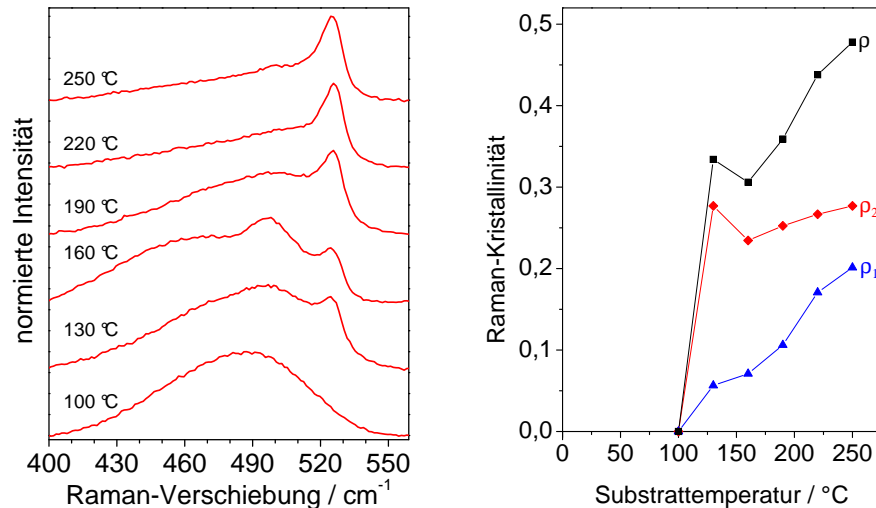
**Abbildung 7.4.:** Normierte Ramanspektren von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben in Abhängigkeit von der Depositionszeit. Der Untergrund ist hier bereits abgezogen. Mit zunehmender Depositionszeit und damit auch Schichtdicke steigt die Intensität der Raman-Linie bei  $520\text{ cm}^{-1}$  und damit auch der kristalline Anteil. Die zweite kristalline Komponente nimmt ebenfalls zu, dies ist aber anhand der Spektren nur schwer zu erkennen. Daher sind rechts zusätzlich zur Kristallinität aus der Kurvenanpassung noch die jeweiligen Anteile der Raman-Linien bei  $520\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho_1$ ) und  $500\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho_2$ ) aufgeführt.

pitel 3.4 beschrieben zunächst ein linearer Untergrund abgezogen. Anschließend wurden die Spektren mit drei Gaußkurven angepasst, wobei die Komponenten bei  $520\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho_1$ ) und  $500\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho_2$ ) kristallinem Silizium zugeordnet werden und der Anteil ihrer Intensität an der Gesamtintensität die Raman-Kristallinität  $\rho$  ergibt.

In einer ersten Messreihe wurde untersucht, welchen Einfluss die Schichtdicke auf die Kristallinität der Siliziumschichten besitzt. Das in der Literatur gängige Modell geht davon aus, dass sich zunächst eine Inkubationsschicht von 30 – 50 nm Dicke ausbildet, in der die Kristallisation allmählich einsetzt [15]. Dies sollte umgekehrt bedeuten, dass dünnere Siliziumschichten einen geringeren kristallinen Anteil besitzen als dickere Schichten. Um herauszufinden, welche Schichtdicke mindestens benötigt wird, um  $\mu\text{c-Si:H}$  herzustellen, wurden mehrere Schichten auf Corning Glas 7059 bei einer Substrattemperatur von  $250^\circ\text{C}$  abgeschieden und die Depositionszeit im Bereich 10 – 240 min variiert. In Abbildung 7.4 sind die an diesen Proben gemessenen Raman-Spektren nach Untergrundabzug und Normierung zu sehen, zusätzlich sind hier noch die Kristallinitäten aus den Kurvenanpassungen abgebildet. Das erhöhte Rauschen in den Spektren hängt damit zusammen, dass die Schichten im Vergleich zur Informationstiefe der Raman-Spektroskopie sehr dünn sind. Die steigende Intensität der kristallinen Komponente bei ungefähr  $520\text{ cm}^{-1}$  mit steigender Schichtdicke kann dennoch gut verfolgt werden. Zusätzlich zeigt die Auswertung der Kurvenanpassungen, dass auch die ebenfalls der kristallinen Phase zugeordnete Raman-Linie bei  $500\text{ cm}^{-1}$  intensiver wird. Bereits die dünnste Schicht zeigt eine deutlich erkennbare Komponente bei  $520\text{ cm}^{-1}$ , und zusammen mit der Raman-Linie bei  $500\text{ cm}^{-1}$  ergibt sich somit für diese Probe eine Kristallinität von 20%. Daher kann davon ausgegangen werden kann, dass die Kristallisation bereits in den ersten 10 min einsetzt. Für eine zweite Reihe von Proben, die auf Quarzglas hergestellt wurden, ergab sich eine ähnliche Tendenz, sodass auch auf Quarzglas dünne Siliziumschichten mit kristallinem Anteil hergestellt werden können.

Als nächstes wurde untersucht, welche Substrattemperatur zur Herstellung von  $\mu\text{c-Si:H}$  benötigt wird. Die Angaben hierüber in der Literatur schwanken stark von Raumtemperatur [16, 39] bis zu mehreren hundert Grad Celsius [70, 80], sodass davon ausgegangen werden kann, dass es einen

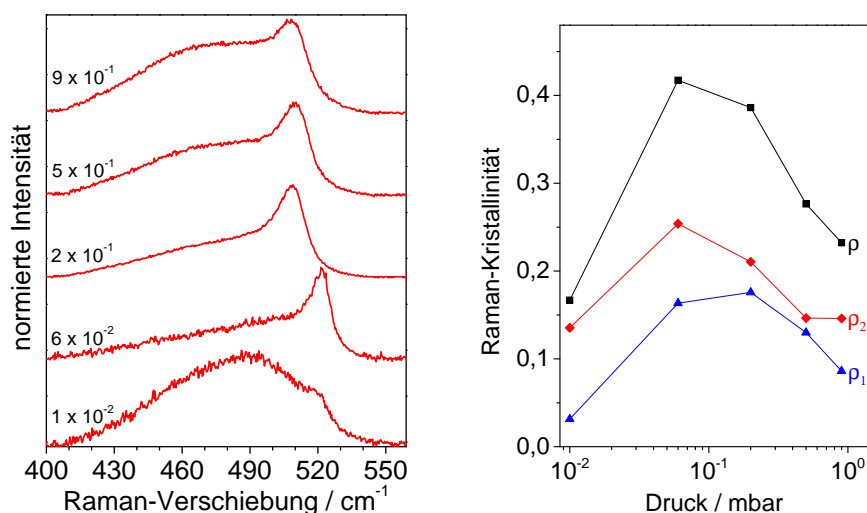




**Abbildung 7.5.:** Normierte Ramanspektren von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Der Untergrund ist hier bereits abgezogen. Die bei einer Substrattemperatur von 100 °C hergestellte Probe ist vollkommen amorph. Mit zunehmender Substrattemperatur bildet sich die Raman-Linie bei 520  $\text{cm}^{-1}$  heraus, die Proben werden also kristalliner. Der absolute Anteil der zweiten kristallinen Komponente bleibt nahezu konstant. Zusätzlich zur Kristallinität aus der Kurvenanpassung sind noch die jeweiligen Anteile der Raman-Linien bei 520  $\text{cm}^{-1}$  ( $\rho_1$ ) und 500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\rho_2$ ) aufgeführt.

starken Einfluss der jeweils eingesetzten Herstellungsmethode, der Spezifikationen der Präparationsanlage und der verwendeten Prozessparameter gibt. In vorherigen Arbeiten an der zur Verfügung stehenden HWCVD-Anlage wurde  $\mu\text{c-Si:H}$  bei Substrattemperaturen um 250 °C hergestellt [8, 9]. Da PA-PTCDI jedoch bei ähnlichen Temperaturen bereits aus der Farbstoffquelle sublimiert, wäre eine niedrigere Substrattemperatur zur Herstellung von Kompositen wünschenswert. Proben, bei denen PA-PTCDI auf so stark aufgeheizte Substrate verdampft wurde, enthielten folglich wenig bis gar keinen Farbstoff. Im Rahmen dieser Arbeit war daher zu überprüfen, ob auch bei einer niedrigeren Substrattemperatur  $\mu\text{c-Si:H}$  hergestellt werden kann.

Zur Bestimmung einer angemessenen Substrattemperatur wurde eine weitere Reihe von Proben auf Quarzglas hergestellt. Die Beschichtungszeit betrug hier einheitlich jeweils 120 min, die Substrattemperatur wurde im Bereich von 100 – 250 °C variiert. Die an diesen Proben aufgenommenen Ramanspektren sind in Abbildung 7.5 zu sehen. Bei einer Substrattemperatur von 100 °C besteht das Ramanspektrum nur aus einer breiten Komponente bei ungefähr 480  $\text{cm}^{-1}$ , die amorphem Silizium zugeordnet wird. Diese Komponente ist in allen Spektren vorhanden, verliert jedoch mit zunehmender Substrattemperatur an Intensität und verschiebt sich tendenziell zu etwas geringeren Wellenzahlen. Bereits bei einer Substrattemperatur von 130 °C zeigt sich die Raman-Linie bei 520  $\text{cm}^{-1}$ , die mit steigender Substrattemperatur weiter an Intensität gewinnt. Die Komponente bei ungefähr 500  $\text{cm}^{-1}$  scheint bis zu der bei einer Substrattemperatur von 160 °C hergestellten Probe stark zuzunehmen und anschließend wieder kleiner zu werden. Aus der Kurvenanpassung der Spektren geht jedoch hervor, dass diese Komponente einen nahezu konstanten Anteil an den Spektren besitzt: Die scheinbare Zu- und Abnahme der Intensität wird durch eine gegenläufige Veränderung der Breite kompensiert, die integrale Intensität bleibt daher nahezu unverändert. Somit kann festgestellt werden, dass auch schon deutlich unterhalb einer Substrattemperatur von 250 °C  $\mu\text{c-Si:H}$  hergestellt werden kann. Im Folgenden werden oft auch  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten bei einer Substrattemperatur von 200 °C abgeschieden, was sich insbesondere bei der Kompositherstellung günstig auf die Abscheidung des Farbstoffes auswirkt.



**Abbildung 7.6.:** Normierte Ramanspektren von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben in Abhängigkeit vom Prozessdruck, angegeben in mbar. Der Untergrund ist hier bereits abgezogen. Mit steigendem Prozessdruck bildet sich zunächst deutlich die Raman-Linie bei  $520\text{ cm}^{-1}$  heraus, anschließend verschiebt sich die Linie zu kleineren Wellenzahlen und ihre Intensität nimmt wieder ab. Rechts sind zusätzlich zur Kristallinität aus der Kurvenanpassung noch die jeweiligen Anteile der Raman-Linien bei ungefähr  $520\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho_1$ ) und  $500\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho_2$ ) aufgeführt.

In einer weiteren Probenreihe wurde untersucht, welchen Einfluss der Prozessdruck auf die Kristallinität besitzt. Für eine Kodelposition von  $\mu\text{c-Si:H}$  und Farbstoff wäre ein möglichst niedriger Prozessdruck wünschenswert, sodass die organischen Moleküle auf ihrem Weg von der Farbstoffquelle zum Substrat mit möglichst wenigen Präkursoren des HWCVD-Prozesses in Kontakt kommen. Alternativ könnte ein höherer Prozessdruck eventuell zu einer höheren Kristallinität des  $\mu\text{c-Si:H}$  führen, was für die sequentiell abgeschiedenen Komposite von Vorteil wäre. Die Proben bestanden wieder aus Quarzglas-Substraten, die bei einer Substrattemperatur von  $250^\circ\text{C}$  jeweils 120 min lang mit Silizium beschichtet wurden, wobei der Prozessdruck über fast zwei Größenordnungen im Bereich von  $1 \times 10^{-2} - 9 \times 10^{-1}$  mbar variiert wurde.

Die Ramanspektren dieser Probenreihe sind in Abbildung 7.6 zu sehen. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass sich bei einem sehr niedrigen Prozessdruck nur ein geringer Anteil kristallinen Siliziums bildet. Bei dem bisher verwendeten Prozessdruck von  $6 \times 10^{-2}$  mbar ist die Kristallinität am höchsten, mit weiter steigendem Prozessdruck nimmt sie wieder ab. Gleichzeitig verschiebt sich die schmale Raman-Linie von  $520\text{ cm}^{-1}$  auf ungefähr  $510\text{ cm}^{-1}$ , was auf erhöhte Verspannungen in der Schicht hindeutet [137] und eher unerwünscht ist. Anhand der Probenreihe lässt sich daher feststellen, dass der bisher verwendete Prozessdruck von  $6 \times 10^{-2}$  mbar [8] in der Nähe des Optimums der HWCVD-Anlage liegt.

Im Vergleich der Messungen von denjenigen Proben aus den drei vorgestellten Probenreihen, die über 120 min bei einer Substrattemperatur von  $250^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden, zeigt sich, dass die absoluten Zahlenwerte der Raman-Kristallinität nur bedingt vergleichbar sind: 73 % bei der Depositionszeit-Reihe, 48 % bei der Substrattemperatur-Reihe und 42 % bei der Prozessdruck-Reihe. Die erste Reihe wurde allerdings auf einem anderen Substrat abgeschieden, bei der vergleichbaren Reihe auf Quarzglas war die Raman-Kristallinität der entsprechenden Probe mit 66 % etwas niedriger. Die verbleibenden Unterschiede sind sowohl der Messung und deren Auswertung als auch der Präparation zuzuschreiben. Der wichtigste Faktor bei den Proben ist die Reproduzierbarkeit der Beschichtung. Streng genommen ist diese hier nie gegeben, da der Draht in der HWCVD-Kammer von einer Beschichtung zur nächsten seine Oberfläche und damit auch seine Katalysatoreigenschaften verän-

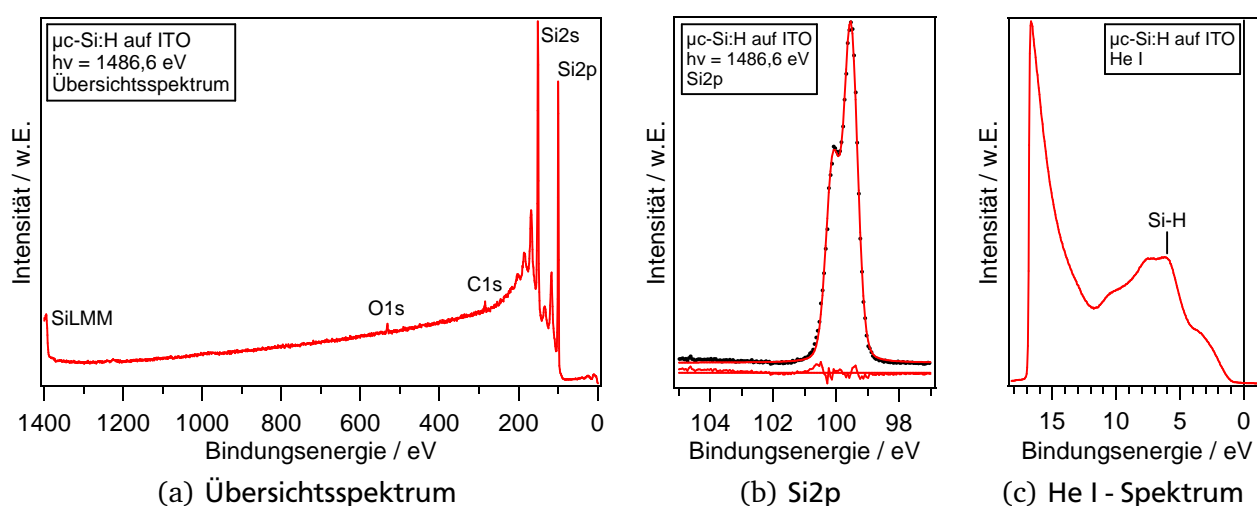


dert, was wiederum die Schichteigenschaften beeinflusst. Zusätzlich kommt neben der Unsicherheit, die prinzipiell jeder Messung anhaftet, die Wahl des Untergrundabzuges und die Vorgabe von Startwerten bei der Kurvenanpassung hinzu. Insgesamt kann aber anhand der gemessenen Ramanspektren innerhalb jeder Probenreihe ein Trend ausgemacht werden, aus dem sich die Untersuchungsergebnisse zumindest qualitativ nachvollziehen lassen. Damit steht ein Parametersatz für die Herstellung von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten zur Verfügung, der zu angemessenen Kristallinitäten des Siliziums führt.

### 7.3 Untersuchungen mit Photoelektronen-Spektroskopie

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur und zur Bestimmung der Reinheit wurden  $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben auf ITO-Substraten hergestellt. Da sich die HWCVD-Kammer nicht an einem integrierten Vakuumsystem mit *in situ*-Analysemöglichkeiten befindet, wurden die Proben mit einer fahrbaren UHV-Kammer zum DAISY-MAT transferiert. Auf diese Weise wurde das Vakuum nicht unterbrochen und die Probenoberfläche wurde verglichen mit dem Transport durch Luft deutlich weniger verunreinigt. In Abbildung 7.7 sind die Photoemissions-Messungen zu sehen, die an einer 120 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht, hergestellt bei einer Substrattemperatur von 200 °C auf ITO, aufgenommen wurden.

Im Übersichtsspektrum (Abbildung 7.7(a)) sind deutlich die Si2p- und Si2s-Emissionen des Siliziums zu erkennen, ebenso wie die charakteristische Silizium-Augerlinie. Geringe Verunreinigungen mit Kohlenstoff und Sauerstoff werden anhand der C1s- und O1s-Emissionen sichtbar. Diese werden auf der Oberfläche der Probe vermutet, da die Messungen wegen des aufwändigen Probentransfers frühestens 200 min nach Beschichtungsende beginnen können und somit trotz des guten Druckes in der Transportkammer von unter  $10^{-7}$  mbar Restgasatome adsorbiert werden. Nach Berechnung mit den Formeln 3.26 und 3.27 beträgt die Bedeckung mit Sauerstoff 7% und mit Kohlenstoff 22% oder alternativ mit Kohlenwasserstoffen 15 – 25%. Die Oberfläche der *in situ* präparierten  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht ist damit ähnlich gering verunreinigt wie die der *ex situ* geätzten Si(111):H-Oberfläche aus Abbildung 4.3.



**Abbildung 7.7.:** Photoemissions-Spektren einer  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht auf ITO. (a) Im Übersichtsspektrum sind die zu erwartenden Emissionslinien des Silizium zu sehen. Zusätzlich tauchen geringe Verunreinigungen mit Kohlenstoff und Sauerstoff auf, wie anhand der C1s- und O1s-Emissionen zu erkennen ist. (b) Im Detailspektrum der Si2p-Emissionslinie wird die Spin-Bahn-Aufspaltung deutlich sichtbar. Oxi-dische Komponenten sind nicht erkennbar. (c) Im He I - Spektrum ist die Sekundärelektronenkante klar zu erkennen. Die Si-H-Bindung bei 5 – 6 eV tritt klar hervor.

Die Si2p-Emission in Abbildung 7.7(b) zerfällt deutlich in ein Dublett, allerdings ist die Aufspaltung weniger deutlich als für einkristallines Silizium in Abbildung 4.3(b) aufgelöst. Dies ist zum einen der Tatsache geschuldet, dass das Spektrum mit XPS aufgenommen wurde, während die Messung des einkristallinen Siliziums mithilfe von SXPS durchgeführt wurde, was aufgrund der hohen Brillanz generell eine bessere Auflösung bei gleichbleibender Intensität erlaubt. Aus einer vergleichbaren, hier nicht gezeigten Messung einer Si(111):H-Probe mit XPS geht allerdings hervor, dass auch die geringere Kristallinität der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Probe zu einer Verbreiterung der Si2p-Emission führt.

Die Kurvenanpassung der Si2p-Emission mit einem Dublett zeigt deutlich, dass sich wenig bis gar keine Oxide und Suboxide gebildet haben. Im Gegensatz zu der Kurvenanpassung einer Si(111)-Probe wurde hier das Intensitätsverhältnis und der energetische Abstand der beiden Dublettlinien nicht vorgegeben. Die Parameter aus der Kurvenanpassung weichen mit 0,58 im Gegensatz zu 1:2 sowie 0,57 eV im Gegensatz zu 0,608 eV nur relativ wenig ab. Das Maximum der Si2p<sub>3/2</sub>-Emission befindet sich bei einer Bindungsenergie von 99,54 eV. Unter der Annahme, dass für  $\mu\text{c-Si:H}$  der Abstand zwischen Si2p<sub>3/2</sub>-Emission und Valenzbandmaximum wie für kristallines Silizium 98,74 eV [98, 99] beträgt, folgt, dass sich die Fermienergie 0,80 eV oberhalb des Valenzbandmaximums befindet. Das im HWCVD-Prozess hergestellte  $\mu\text{c-Si:H}$  ist demnach leicht n-dotiert, unter Verwendung von Gleichung 4.3 ergibt sich eine nominelle Dotierdichte von  $3,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Diese leichte n-Dotierung ist für  $\mu\text{c-Si:H}$  typisch [138] und gut vereinbar mit der Wahl von n-Si(111):H für die Durchführung der Grenzflächenexperimente.

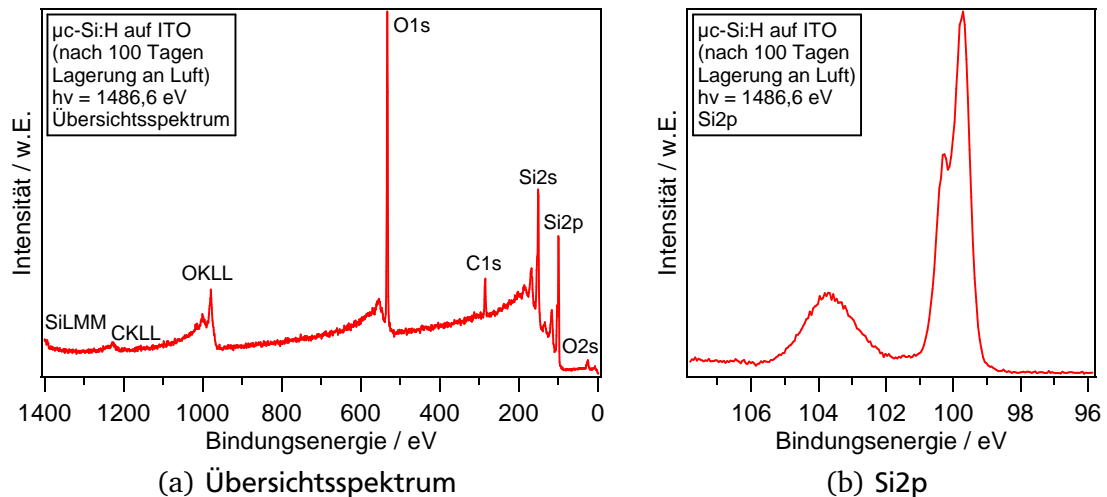
Aus dem He I - Spektrum in Abbildung 7.7(c) kann die Austrittsarbeit der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Probe bestimmt werden. Sie beträgt 4,29 eV, woraus sich zusammen mit der Lage des Valenzbandmaximums ein Ionisationspotential von 5,10 eV errechnet. Dieser Wert liegt sehr nah am Literaturwert von 5,17 eV für kristallines Silizium [10] und an den Werten, die bei den Grenzflächenexperimenten für die Si(111):H-Substrate gemessen wurden<sup>1</sup>. Daraus lässt sich schließen, dass die elektronische Anpassung der organischen Farbstoffe an der Grenzfläche zu dem Modellsystem Si(111):H aus Kapitel 6 nur geringe Abweichungen zur Grenzfläche mit  $\mu\text{c-Si:H}$  ergeben sollte. Außerdem ist die Si-H-Bindung bei 5 – 6 eV gut zu erkennen, auch wenn sie nicht ganz so deutlich hervortritt wie im Synchrotron-Spektrum der Si(111):H-Oberfläche in Abbildung 4.3(c). Dies deutet darauf hin, dass die Oberfläche der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht mit Wasserstoff terminiert ist, wie dies auch in der Literatur schon nachgewiesen wurde [40, 42].

Zur Bestimmung der Oberflächenoxidation wurde die  $\mu\text{c-Si:H}$ -Probe nach 100 Tagen erneut mit XPS vermessen. Die dabei entstandenen Photoemissionsspektren sind in Abbildung 7.8 zu sehen. Nach wie vor sind die Emissionslinien des Siliziums gut zu erkennen. Die O1s-Emission des Sauerstoffs dominiert nun aufgrund ihrer erhöhten Empfindlichkeit im Vergleich mit Silizium das Spektrum. Neben weiteren Merkmalen, die ebenfalls Sauerstoff zugeordnet werden können, befindet sich auch Kohlenstoff auf der Probe, was bei Lagerung an Luft unvermeidlich ist.

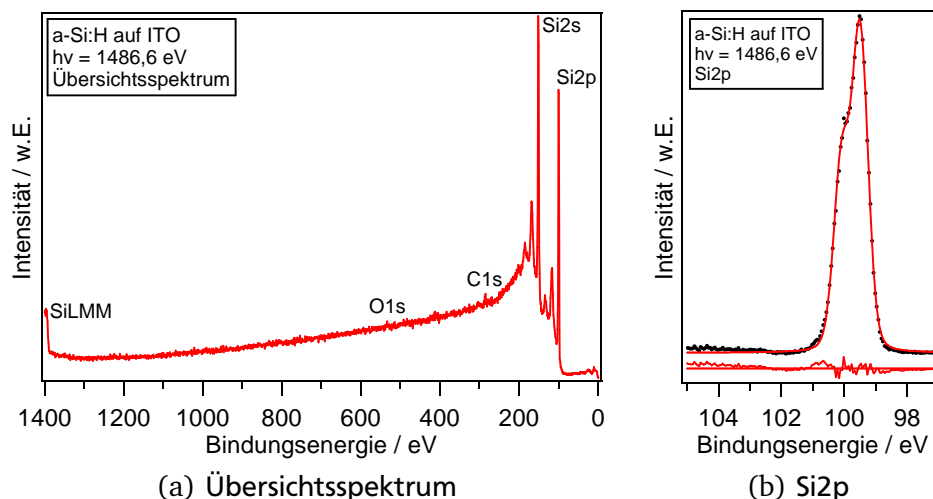
Das Si2p-Detailspektrum in Abbildung 7.8(b) zeigt deutlich die oxidierte Komponente bei knapp 104 eV. Die Auswertung des Spektrums im Schichtmodell mit Formel 3.37 ergibt, dass das gebildete Oxid eine Dicke von 1,44 nm besitzt und damit ähnlich dick ist wie das gesättigte native Oxid auf Siliziumwafern, für welches in Kapitel 4.1.1 eine Dicke von 1,78 nm berechnet wurde.

Bei einer weiteren Probe wurde untersucht, welchen Einfluss die Kristallinität des Siliziums auf die Si2p-Emission besitzt. Dazu wurde eine amorphe Siliziumprobe auf ITO hergestellt, welche bei ungeheiztem Substrat 120 min beschichtet wurde. Die Photoemissionsspektren der wiederum *in situ* zum DAISY-MAT transferierten Probe sind in Abbildung 7.9 zu sehen. Eine Vermessung mit UPS war aufgrund eines Defektes an der Anlage nicht möglich, sodass über die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential hier keine Angabe gemacht werden können.

<sup>1</sup> 5,23 eV bei der Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI in Kapitel 6.2 und 5,18 eV bei der Grenzfläche Si(111):H / PP-PTCDI in Kapitel 6.3



**Abbildung 7.8.:** Photoemissions-Spektren einer oxidierten  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht auf ITO nach 100 Tagen Lagerung an Luft. (a) Im Übersichtsspektrum sind neben den Emissionen von Silizium auch Linien von Sauerstoff und Kohlenstoff zu sehen. (b) Im Si2p-Detaillspektrum zeigt sich die oxidierte Komponente in einer breiten Emission bei einer Bindungsenergie von knapp 104 eV.



**Abbildung 7.9.:** Photoemissions-Spektren einer a-Si:H-Schicht auf ITO. (a) Im Übersichtsspektrum sind die zu erwartenden Emissionslinien des Silizium zu sehen. Zusätzlich tauchen geringe Verunreinigungen mit Kohlenstoff und Sauerstoff auf, wie anhand der C1s- und O1s-Emissionen zu erkennen ist. (b) Im Detailspektrum der Si2p-Emissionslinie ist die Spin-Bahn-Aufspaltung nur noch durch die Asymmetrie der Linie ersichtlich.

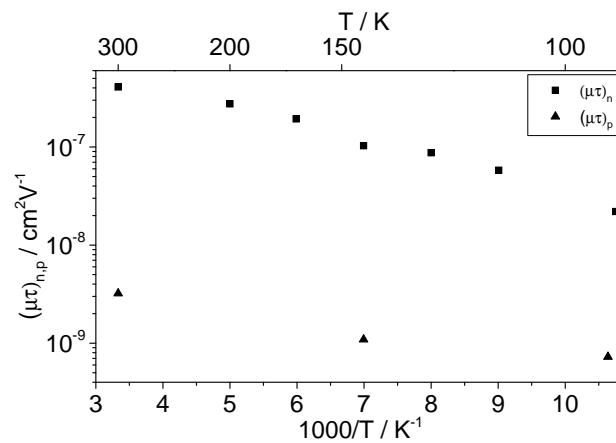
Im Übersichtsspektrum in Abbildung 7.9(a) sind wieder deutlich die Si2p- und Si2s-Emissionen des Siliziums zu erkennen, ebenso wie die charakteristische Silizium-Augerlinie. Auch hier werden die beobachteten Verunreinigungen mit Kohlenstoff und Sauerstoff auf der Oberfläche vermutet. Nach Berechnungen mit den Formeln 3.26 und 3.27 beträgt die Bedeckung mit Sauerstoff 2 % und mit Kohlenstoff 11 % oder alternativ mit Kohlenwasserstoffen 7 – 12 %. Die a-Si:H-Schicht ist damit etwas weniger verunreinigt als die zuvor vorgestellte  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht.

Die Si2p-Emission von a-Si:H in Abbildung 7.9(b) ist gegenüber derjenigen von  $\mu\text{c-Si:H}$  verbreitert, sodass das Dublett nur noch durch eine Asymmetrie in der Linie erkennbar ist. Dies ist konsistent mit der zuvor gemachten Beobachtung, dass  $\mu\text{c-Si:H}$  eine breitere Si2p-Emission als einkristallines Sili-

zium aufweist. Genauso wie bei der Kurvenanpassung des Si2p-Dubletts der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht wurde auch hier das Intensitätsverhältnis und der energetische Abstand der beiden Dublettlinien nicht vorgegeben. Die Ergebnisse der Kurvenanpassung sind mit 0,59 im Gegensatz zu 0,58 sowie 0,59 eV im Gegensatz zu 0,57 eV sehr ähnlich zu denen der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht. Die energetische Lage der Si2p<sub>3/2</sub>-Emission ist nahezu unverändert gegenüber  $\mu\text{c-Si:H}$ . Die Lage des Fermi-niveaus und damit die nominelle Dotierung kann jedoch nicht aus dieser Messung bestimmt werden, da a-Si:H eine größere Beweglichkeitslücke als kristallines Silizium besitzt und somit der Abstand zwischen Rumpfniveau und Valenzbandmaximum nicht mehr aus [98, 99] entnommen werden kann.

## 7.4 Elektronische Eigenschaften

Das  $\mu\tau$ -Produkt des  $\mu\text{c-Si:H}$  wurde in Oldenburg von Sven Burdorf temperaturabhängig an einer 240 nm dicken Schicht ermittelt, die auf Corning Glas 7059 bei einer Substrattemperatur von 250 °C hergestellt worden war. In Abbildung 7.10 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Für die Minoritäten sind weniger Messpunkte aufgenommen worden als für die Majoritäten, da die Messung deutlich aufwändiger ist.



**Abbildung 7.10.:** Temperaturabhängige Messung des  $\mu\tau$ -Produktes.

Die  $\mu\tau$ -Produkte sind vergleichbar mit bereits publizierten Werten für  $\mu\text{c-Si:H}$  [139, 140]. Auch der Abstand im  $\mu\tau$ -Produkt zwischen Majoritäten und Minoritäten von ungefähr zwei Größenordnungen und die Abhängigkeit von der Temperatur sind ähnlich. Die errechnete Diffusionslänge beträgt bei dieser Probe 129 nm bei Raumtemperatur und ist damit ebenfalls vergleichbar mit Literaturwerten [139, 140]. Bei weiteren untersuchten Proben wurde gezeigt, dass mit steigender Schichtdicke das  $\mu\tau$ -Produkt im geometrischen Mittel von Majoritäten und Minoritäten ansteigt. Der Abstand zwischen Majoritäten und Minoritäten war teilweise noch größer und die Diffusionslänge etwas geringer. Insgesamt lässt sich mit diesen Messungen nachweisen, dass das in der Darmstädter HWCVD-Anlage hergestellte  $\mu\text{c-Si:H}$  in seinen elektronischen Eigenschaften vergleichbar zu  $\mu\text{c-Si:H}$  anderer Forschungsinstitute ist.

---

## 8 Silizium-Farbstoff-Komposite

In diesem Kapitel werden Komposite aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und Farbstoff vorgestellt, die auf Quarzglas-Substraten hergestellt wurden. Da sich in vorherigen Arbeiten gezeigt hatte, dass sich bei einer Kodeposition von Silizium und Farbstoff anstelle des gewünschten  $\mu\text{c-Si:H}$  reines a-Si:H bildet [8] oder zumindest nur ein sehr geringer Anteil Kristallite [9], wurden ausschließlich Komposite mit sequentieller Deposition hergestellt.

Aufgrund der in Kapitel 6 vorgestellten Grenzflächenuntersuchungen war zu erwarten, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Ladungstransfer vom Farbstoff zum Silizium bei den vorgestellten Molekülen für PA-PTCDI am größten ist. Daher wurden zunächst Komposite mit diesem Farbstoff hergestellt. Grundsätzlich wäre PP-PTCDI aufgrund der nahezu identischen Grenzfläche zu Si(111):H ebenfalls geeignet, würde aber im Vergleich zu PA-PTCDI keine weiteren Vorteile erbringen, sodass mit diesem Farbstoff keine Komposite produziert wurden. Da aus vorherigen Untersuchungen bekannt war, dass für  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  aufgrund der elektronischen Anpassung an Silizium ebenfalls eine große Wahrscheinlichkeit für die Ladungsträgerinjektion gegeben ist [8, 23], wurden zusätzlich Komposite mit diesem Molekül hergestellt. Die Komposite wurden zunächst in Darmstadt untersucht und anschließend den Projektpartnern in Oldenburg und Berlin übergeben, die weitere Untersuchungen durchführten. Einige dieser Untersuchungen werden hier ebenfalls vorgestellt.

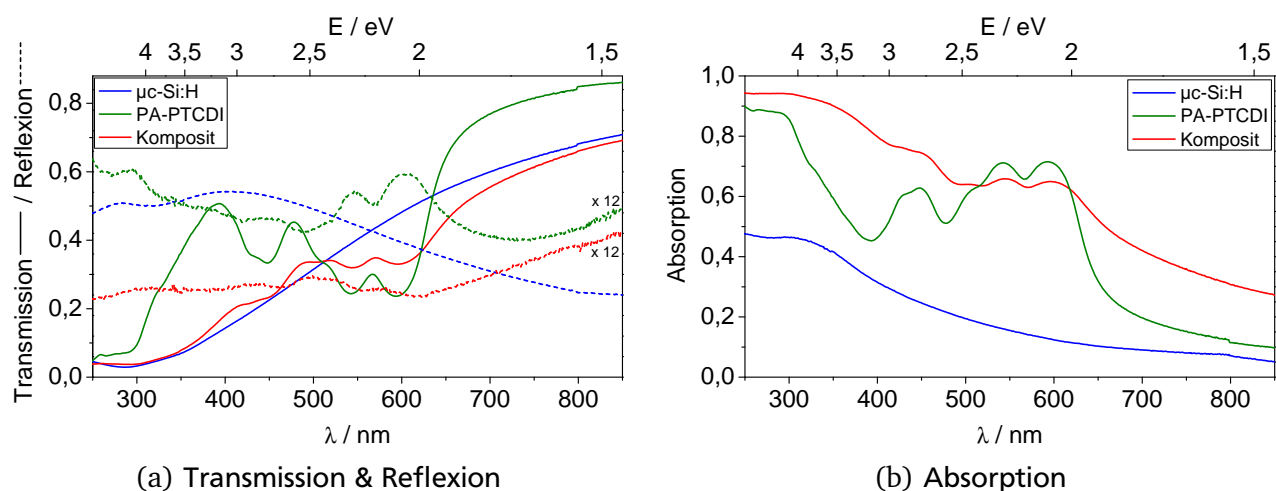
---

### 8.1 Komposite aus $\mu\text{c-Si:H}$ und PA-PTCDI

---

Für die Herstellung von Kompositen mit  $\mu\text{c-Si:H}$  wird generell ein geheiztes Substrat benötigt, da sich bei einer Substrattemperatur unterhalb von  $130^\circ\text{C}$  lediglich a-Si:H bildet, wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde. Prinzipiell wäre es für sequentiell abgeschiedene Schichtsysteme möglich, das Substrat für die Siliziumdeposition aufzuheizen und dann vor dem Bedampfen mit Farbstoff wieder abkühlen zu lassen. Dies hätte jedoch nicht nur den Nachteil, dass die Beschichtungszeit stark verlängert würde, sondern könnte auch dazu führen, dass mehr Verunreinigungen in die Schichten eingebaut werden, da während der Aufheiz- bzw. Abkühlzeit weiterhin Restgas auf der Oberfläche adsorbieren könnte. Für  $\mu\text{c-Si:H}$  wurde eine solche leichte Verunreinigung anhand der XPS-Messungen im vorherigen Kapitel auch gezeigt. Daher musste zunächst ermittelt werden, mit welchen Parametern die Farbstoffquelle betrieben werden muss, um bei erhöhter Substrattemperatur eine vergleichbare Beschichtungsrate zu erzielen. Dabei zeigte sich, dass eine gut 30 % höhere elektrische Leistung zum Betrieb der Farbstoffquelle benötigt wird, um Schichten bei einer Substrattemperatur von  $200^\circ\text{C}$  herzustellen. Auch höhere Substrattemperaturen von bis zu  $250^\circ\text{C}$  waren noch möglich, allerdings wurden die Farbstoffschichten sehr inhomogen, da wahrscheinlich mit Annäherung der Substrattemperatur an die Sublimationstemperatur von PA-PTCDI Temperaturgradienten auf der Substratoberfläche eine wichtigere Rolle spielen. Weil sich im vorherigen Kapitel gezeigt hatte, dass auch schon bei einer Substrattemperatur von  $200^\circ\text{C}$  Wachstum von  $\mu\text{c-Si:H}$  hoher Qualität möglich ist, wurden die Komposite bei dieser Temperatur hergestellt.

Da die Komposite alle vergleichsweise dünn waren, konnte mithilfe von optischen Spektroskopie-Messungen ermittelt werden, ob die Komposite Farbstoff enthielten. Die Transmissions- und Reflexionsspektren und das daraus berechnete Absorptionsspektrum eines Komposits mit PA-PTCDI in Abbildung 8.1 zeigen, dass der Farbstoff in die  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht eingebaut wurde. Bei der vermessenen Probe handelt es sich um vier 30 min-PA-PTCDI-Schichten, zwischen denen jeweils 15 nm  $\mu\text{c-Si:H}$  deponiert wurde. Zu Beginn und am Ende wurden jeweils 30 nm  $\mu\text{c-Si:H}$  abgeschieden. Zum Vergleich

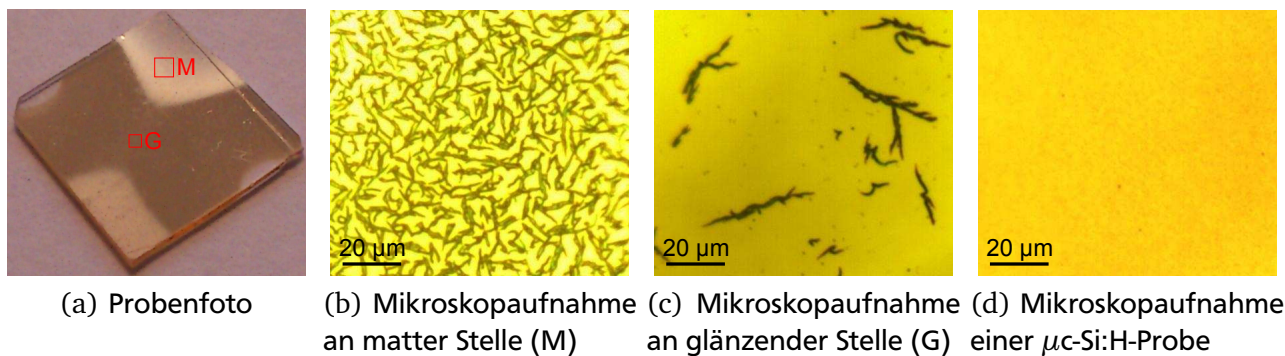


**Abbildung 8.1.:** Optische Spektroskopie an einem Komposit aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und PA-PTCDI. Zusätzlich sind die Spektren einer  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht und einer PA-PTCDI-Schicht aufgetragen.

sind die optischen Spektren von zwei Vergleichsproben aufgetragen, eine Probe mit einer 60 min PA-PTCDI-Schicht und eine Probe mit zwei 30 nm  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten, zwischen denen eine Pause von 15 min eingelegt wurde, um den Bedingungen bei der Kompositherstellung möglichst nahe zu kommen. Das Transmissions-Spektrum des Komposits gleicht im Wesentlichen dem des  $\mu\text{c-Si:H}$ , lediglich bei den Wellenlängen, bei denen die Transmission im Farbstoff stark zurückgeht, nimmt diese auch im Komposit etwas ab und nimmt einen ähnlichen Kurvenverlauf wie beim Farbstoff an. Die Reflexion im Komposit geht gegenüber der reinen  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht stark zurück und zeigt nur in der Vergrößerung Strukturen, die der Transmission ähneln. In der Absorption ist die Signatur des Farbstoffes im Komposit gut zu erkennen, die Intensität ist jedoch im Vergleich zur PA-PTCDI-Schicht relativ niedrig. Dies hängt einerseits damit zusammen, dass ein Teil des Lichtes im Silizium absorbiert wird und die Farbstoffschicht nicht erreicht. Andererseits ändert sich das Wachstum des Farbstoffes im Komposit gegenüber der reinen Schicht. Dies kann durch das nun mit  $\mu\text{c-Si:H}$  beschichtete Substrat und durch die leicht erhöhte Substrattemperatur<sup>1</sup>, die durch den heißen Draht des HWCVD-Prozesses hervorgerufen wird, erklärt werden. Dennoch ist damit gezeigt, dass der Einbau von PA-PTCDI in Komposite mit  $\mu\text{c-Si:H}$  möglich ist.

Im Gegensatz zu den zuvor hergestellten Proben glänzten die Komposite in der Reflexion größtenteils nicht mehr wie reines Silizium oder reine Farbstoffschichten. Stattdessen war eine deutliche Eintrübung der Oberfläche zu erkennen. Einige Proben besaßen sowohl glänzende als auch matte Bereiche, wie dies in Abbildung 8.2 für ein Komposit gezeigt ist, das aus einer 60 min-Schicht PA-PTCDI zwischen zwei 30 nm-Schichten  $\mu\text{c-Si:H}$  besteht. Daher wurden Mikroskopaufnahmen von der Probe gemacht, die ebenfalls in Abbildung 8.2 zu sehen sind. Während in der Mikroskopaufnahme an der matten Stelle ein dichtes Geflecht von nadelförmigen Strukturen zu erkennen ist, sind an der glänzenden Stelle nur wenige solcher Nadeln sichtbar, die zudem etwas größer ausfallen. Bei einer reinen  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht sind im Mikroskop kaum Strukturen erkennbar, es ergibt sich ein homogenes Bild mit einigen wenigen Punkten, die wahrscheinlich auf Verunreinigungen der Oberfläche zurückzuführen sind. Die nadelförmigen Gebilde im Komposit sind wahrscheinlich größere Farbstoff-Kristallite. Dies ist jedoch zunächst nur eine Vermutung, eine gesicherte Erkenntnis der Mikroskopaufnahmen ist allerdings, dass sich in den Kompositen kein striktes Schichtwachstum einstellt. Dies ist für die spätere Anwendung in Solarzellen sicherlich positiv, da so die Grenzfläche zwischen PA-PTCDI und

<sup>1</sup> Nominell wurden die Proben bei einer Substrattemperatur von 200 °C hergestellt. Wie in Kapitel 2.2.2 gezeigt wurde, ändert sich die Temperatur aber in Abhängigkeit von weiteren Parametern, sodass die tatsächliche Temperatur an der Substratoberfläche abweicht.



**Abbildung 8.2.:** Mikroskopische Aufnahmen des links abgebildeten Komposits aus einer Schicht PA-PTCDI zwischen zwei  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten, aufgenommen an einer matten und einer glänzenden Stelle. Zum Vergleich ganz rechts die Mikroskopische Aufnahme einer  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht.

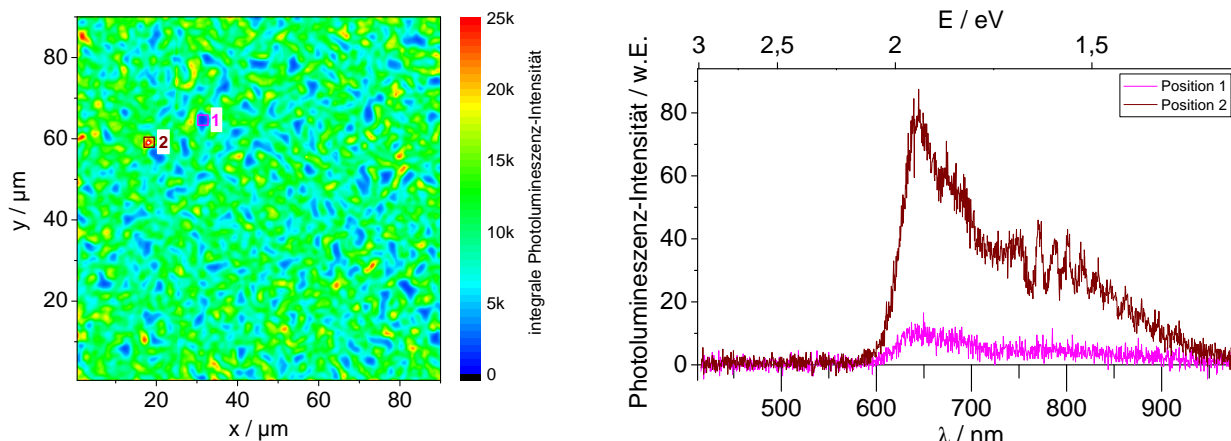
$\mu\text{c-Si:H}$  vergrößert wird, während gleichzeitig durchgängige Perkulationspfade für die Ladungsträger im  $\mu\text{c-Si:H}$  von Front- zu Rückkontakt entstehen können.

Zur Überprüfung der Zusammensetzung der nadelförmigen Strukturen wurden in Oldenburg von Sven Burdorf orts aufgelöste Photolumineszenz-Messungen durchgeführt. Dazu wurden auf der zuvor mikroskopierten Probe sowohl an der matten Stelle als auch an der glänzenden Stelle die integralen Photolumineszenzen gemessen. An den Punkten höchster und niedrigster Photolumineszenz wurden zusätzlich Photolumineszenz-Spektren aufgenommen. Dies ist in Abbildung 8.3 dargestellt.

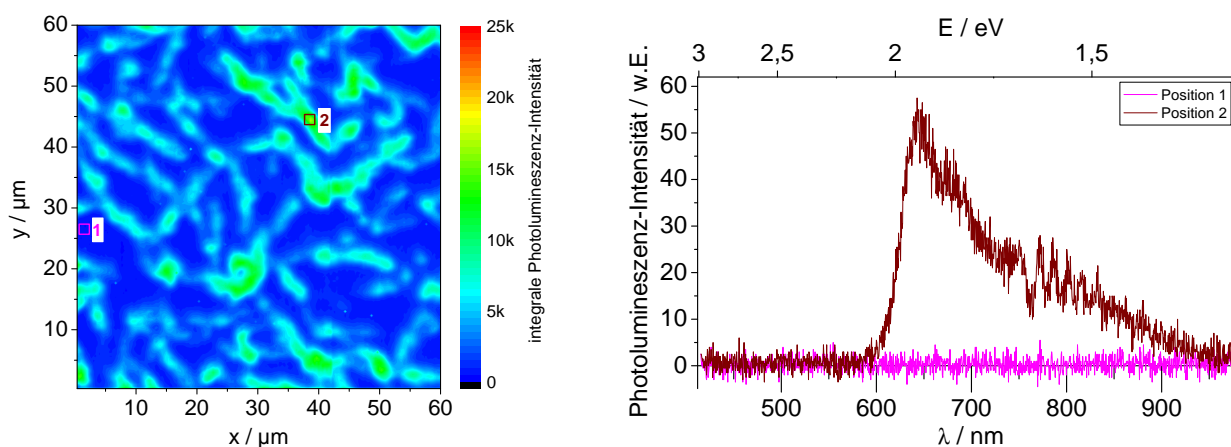
Zunächst fällt auf, dass in den integralen orts aufgelösten Photolumineszenz-Messungen ähnliche nadelförmige Strukturen zu sehen sind wie in den Mikroskopischen Aufnahmen. Dies ist vor allem an der glänzenden Stelle gut zu erkennen, während an der matten Stelle der schwache Kontrast durch die reduzierte Auflösung des Photolumineszenz-Mikroskopes gegenüber dem Lichtmikroskop die Unterscheidung erschwert. Durch die Photolumineszenz-Spektren wird dann anhand eines Vergleiches mit der Form des Lumineszenz-Spektrums von PA-PTCDI in Lösung in Abbildung 5.12 deutlich, dass die Kristallite aus PA-PTCDI bestehen, während in den umliegenden Gebieten kein Farbstoff zu finden ist. PA-PTCDI wird also in den Kompositen nicht in geschlossenen Schichten abgeschieden, sondern kommt in der Struktur der gewünschten Dispersion in  $\mu\text{c-Si:H}$  nahe, wie sie in Abbildung 1.5 gezeigt wurde, auch wenn die Kristallite deutlich größer als gewünscht sind. Das Photolumineszenz-Spektrum mit niedriger Intensität an der matten Stelle scheint ebenso Farbstoff zu enthalten. Der Grund hierfür liegt jedoch wahrscheinlich nicht in einem Schichtwachstum des PA-PTCDI, sondern in der zu geringen Ortsauflösung der Photolumineszenz-Messung. Damit muss das in Kapitel 2.3 vorgestellte Bild der Schichtstruktur bei sequentieller Deposition revidiert werden. Da sich bei den Strukturuntersuchungen des  $\mu\text{c-Si:H}$  in Kapitel 7.2 gezeigt hat, dass  $\mu\text{c-Si:H}$  relativ glatte Oberflächen bildet, wird davon ausgegangen, dass die Farbstoff-Kristallite in einem Komposit auch von  $\mu\text{c-Si:H}$  bedeckt sind. Die Struktur der Proben dürfte damit dem in Abbildung 8.4 gezeigten Schema ähneln. Ein Nachweis hierfür konnte jedoch nicht geführt werden, daher ist auch denkbar, dass die Farbstoffkristallite durch die Siliziumschicht hindurch wie Inseln frei liegen.

Die Qualität des  $\mu\text{c-Si:H}$  in den Kompositen wurde mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Gleichzeitig sollte untersucht werden, ob alle Raman-Linien im Komposit im Vergleich zu dem Raman-Spektrum einer reinen Farbstoffschicht erhalten bleiben. Dies wäre ein Nachweis dafür, dass der Farbstoff die  $\mu\text{c-Si:H}$ -Deposition unbeschadet übersteht. Das Raman-Spektrum des zuvor untersuchten Komposits, aufgenommen auf der matten Stelle, ist in Abbildung 8.5 gezeigt. Die Messung zeigt, dass der Laser die Farbstoffmoleküle zerstört, da anstelle eines Spektrums mit vielen scharfen Raman-Linien nur noch zwei sehr breite Emissionen bei Wellenzahlen von  $1350\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  zusätz-





(a) Photolumineszenz-Messung auf der matten Stelle (M) der Probe aus Abbildung 8.2.



(b) Photolumineszenz-Messung auf der glänzenden Stelle (G) der Probe aus Abbildung 8.2.

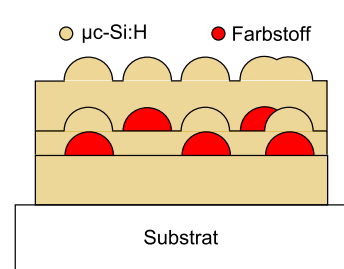
**Abbildung 8.3.:** Integrale Photolumineszenz-Karte eines PA-PTCDI-Komposits. An jeweils zwei Punkten wurden zusätzlich Photolumineszenz-Spektren aufgenommen.

lich zu den Raman-Linien des Siliziums zu sehen sind. Diese breiten Raman-Linien werden allgemein amorphem Kohlenstoff zugeordnet [141].

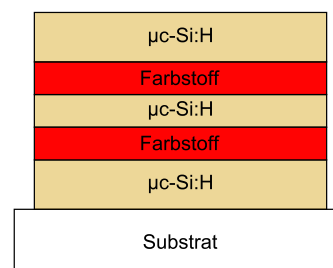
Die Raman-Kristallinität des  $\mu\text{c-Si:H}$  kann trotzdem berechnet werden: Bei dieser Probe beträgt sie 67%, somit kann auch beim Einbau von PA-PTCDI in Komposite  $\mu\text{c-Si:H}$  hergestellt werden. Allerdings ist der absolute Wert der Raman-Kristallinität hier noch vorsichtiger zu interpretieren als sonst, da die Messung die Schichteigenschaften verändert: In Abbildung 8.5 sind zwei Mikroskopaufnahmen eingelassen, die vor Beginn der Messung und nach einer 5 s-Exposition der Probe mit dem Laserstrahl entstanden sind. Der Laserstrahl führt bereits nach dieser kurzen Zeit zu einer deutlichen Veränderung der Schicht, welche sich jedoch vermutlich hauptsächlich in der Farbstoffphase abspielt.

Die Messergebnisse zeigen, dass Komposite aus PA-PTCDI und  $\mu\text{c-Si:H}$  herstellbar sind. Das Silizium kann trotz des störenden Einflusses, den der Farbstoff zweifelsohne auf das Wachstum ausübt, mikrokristallin hergestellt werden. Die unter dem Mikroskop und in der orts aufgelösten Photolumineszenz deutlich sichtbare Kristallisation des PA-PTCDI in Agglomeraten ist für die Bauteile im Vergleich zu reinem Schichtwachstum sicherlich positiv zu bewerten. Problematisch könnte allerdings die Größe der Kristallite sein, da der Ladungsträgertransfer von der Organik zum Silizium wegen der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit im Farbstoff auf eine möglichst große Grenzfläche angewiesen ist.



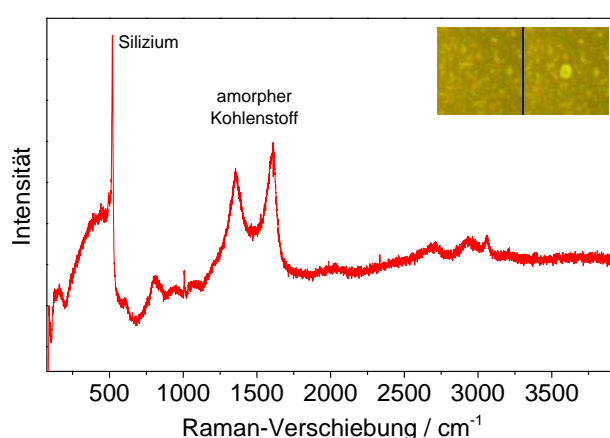


(a) Neues Modell der Kompositstruktur.



(b) Vorheriges Modell der Kompositstruktur.

**Abbildung 8.4.:** Revidiertes Modell der Kompositstruktur. Aus den Photolumineszenz-Messungen ergibt sich, dass der Farbstoff bei der sequentiellen Deposition nicht wie ursprünglich angenommen geschlossene Schichten ausbildet, sondern eher wie links dargestellt kleine Kristallite ausbildet.

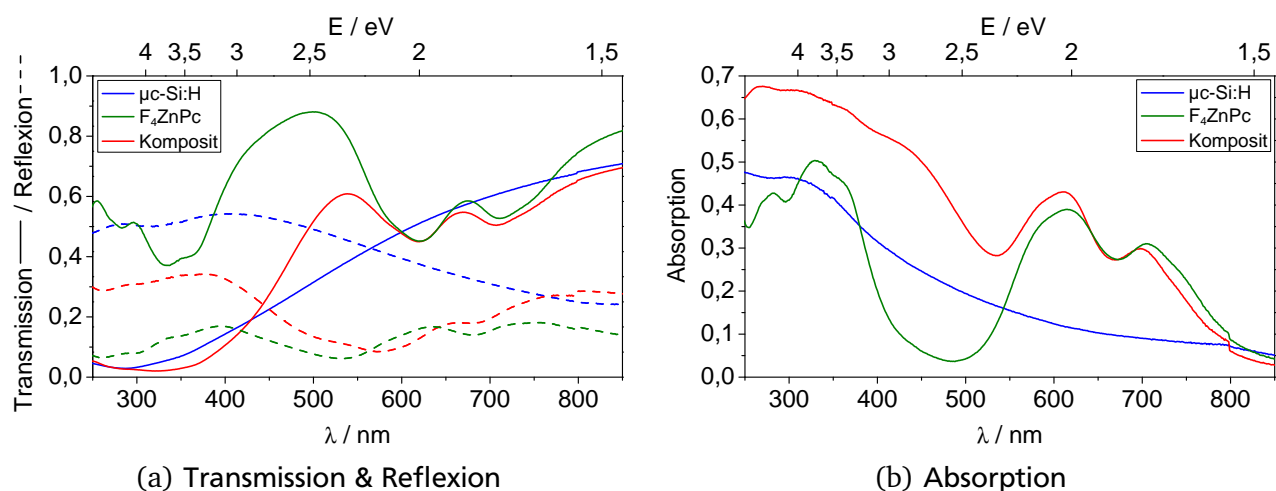


**Abbildung 8.5.:** Raman-Spektrum eines Komposits aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und PA-PTCDI. Eingelassen ist eine Mikroskopaufnahme einer Kompositoberfläche vor Beginn der Messung (links) und nach 5 s Laserbestrahlung (rechts). Die schnelle Veränderung der Schicht durch den Laser ist deutlich sichtbar.

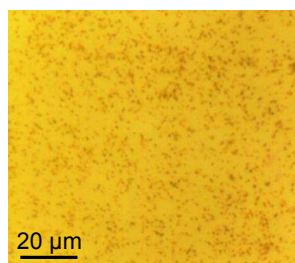
## 8.2 Komposite aus $\mu\text{c-Si:H}$ und $\text{F}_4\text{ZnPc}$

Auch für die Herstellung von Kompositen mit  $\mu\text{c-Si:H}$  und  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  wurde zunächst ermittelt, mit welchen Parametern die Farbstoffquelle betrieben werden muss, um trotz erhöhter Substrattemperatur noch Moleküle auf der Oberfläche abzuschcheiden. Aufgrund der höheren Sublimationstemperatur von  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  gegenüber PA-PTCDI genügt eine um 9 % erhöhte elektrische Leistung zum Beheizen der Farbstoffquelle, um eine vergleichbare Dampftrate bei einer Substrattemperatur von 200 °C zu erzielen. Auch eine Substrattemperatur von 250 °C stellte kein Problem dar, die elektrische Heizleistung musste lediglich um weitere 2 % erhöht werden.

Die Komposite mit  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  auf Quarzglas wurden bei einer Substrattemperatur von 200 °C hergestellt, um gegenüber den Kompositen mit PA-PTCDI eine vergleichbare  $\mu\text{c-Si:H}$ -Qualität zu erhalten. Die Transmissions- und Reflexionsspektren und das daraus berechnete Absorptionsspektrum eines solchen Komposits in Abbildung 8.6 zeigen, dass der Farbstoff in die  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht eingebaut wurde. Das Komposit besteht in diesem Fall aus 60 min  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  zwischen zwei 30 nm-Schichten  $\mu\text{c-Si:H}$ . Zum Vergleich sind die optischen Spektren von zwei Vergleichsproben aufgetragen, eine Probe mit einer 60 min  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schicht und eine Probe mit zwei 30 nm  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten, zwischen denen eine Pause von 15 min eingelegt wurde, um den Bedingungen bei der Kompositherstellung möglichst nahe zu kommen. In den Transmissionsspektren lässt sich bereits anhand der charakteristischen Struk-



**Abbildung 8.6.:** Optische Spektroskopie an einem Komposit aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ . Zusätzlich sind die Spektren einer  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht und einer  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schicht aufgetragen.

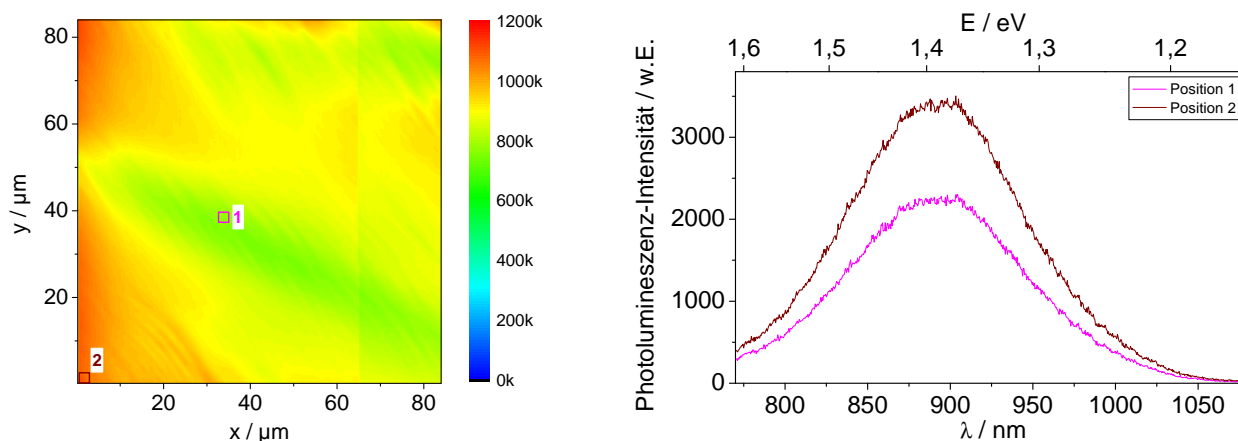


**Abbildung 8.7.:** Mikroskopaufnahme eines Komposits aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ .

tur bei 600 – 700 nm erkennen, dass Farbstoff im Komposit vorhanden ist. Die Reflexion ist für alle Proben vergleichsweise hoch, sodass sich auch hier im Komposit die Struktur des Farbstoffs in Ansätzen zeigt. Das Absorptionsspektrum des Komposits ist im Wesentlichen eine Überlagerung der Absorptionsspektren der reinen Materialien. Die leicht verringerte Absorption im Komposit gegenüber dem reinen Farbstoff oberhalb von 700 nm ist wahrscheinlich ähnlich wie bei den PA-PTCDI-Kompositen auf ein verändertes Wachstum und ein heißeres Substrat zurückzuführen.

Auch bei Kompositen mit  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  war direkt nach dem Beschichten anhand der matten Erscheinung in der Reflexion ersichtlich, ob sich Farbstoff zwischen den  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten befand. Im Vergleich zu PA-PTCDI zeigten sich allerdings bei den  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Kompositen kleinere Strukturen unter dem Mikroskop, wie in Abbildung 8.7 anhand der Aufnahme des bereits oben untersuchten Komposits zu sehen ist: Die Strukturen sind nun nicht mehr relativ groß und nadelförmig, sondern bestehen hauptsächlich aus kleinen Punkten.

Von einem Komposit mit einer 60 min-Schicht  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  zwischen zwei 30 nm-Schichten  $\mu\text{c-Si:H}$  wurde in Oldenburg von Sven Burdorf eine orts aufgelöste Photolumineszenz-Messung aufgenommen. Die resultierende Photolumineszenz-Karte ist in Abbildung 8.8 dargestellt. Zunächst fällt auf, dass die Photolumineszenz geringeren lokalen Schwankungen unterworfen ist als bei dem zuvor untersuchten Komposit mit PA-PTCDI. Dies ist wahrscheinlich dadurch begründet, dass der Farbstoff hier feiner verteilt ist und die Größe der Agglomerate unterhalb der Auflösung des Photolumineszenz-Mikroskopes liegt. In der Photolumineszenz-Karte sind die Strukturen großflächiger, sie werden durch einen Gradienten in der Farbstoffkonzentration verursacht. Das Photolumineszenz-Spektrum behält dabei seine Form bei. Zwischen den Punkten maximaler und minimaler integraler Photolumineszenz schwankt die Intensität hier um weniger als 50%, während der Unterschied bei den PA-PTCDI-Kompositen



**Abbildung 8.8.:** Integrale Photolumineszenz-Karte eines  $F_4ZnPc$ -Komposits. An zwei Punkten wurden zusätzlich Photolumineszenz-Spektren aufgenommen.

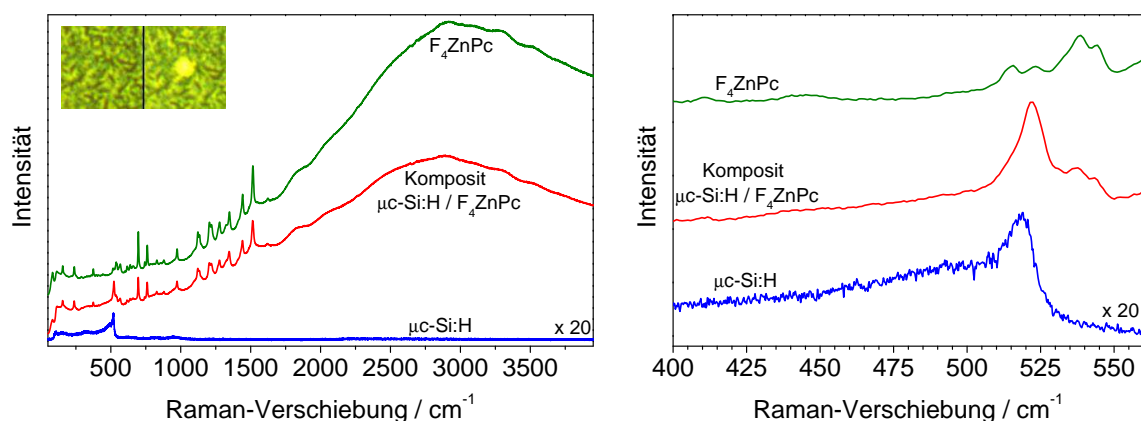
einen Faktor 20 – 50 ausmachte. Die absoluten Intensitäten sind hier deutlich höher und das Rauschen geringer, weil  $F_4ZnPc$  im Gegensatz zu PA-PTCDI stabiler gegen Laserlicht ist und somit stärker angeregt werden konnte.

Die Aufnahme von Raman-Spektren gelang bei den Kompositen mit  $F_4ZnPc$  besser als bei PA-PTCDI. In Abbildung 8.9 sind die Raman-Spektren derselben Proben zu sehen, von denen die Transmissiionsspektren in Abbildung 8.6 stammen. Es ist deutlich zu erkennen, dass alle Raman-Linien, die für die Farbstoffschicht gemessen wurden, auch im Komposit gefunden werden. Zusätzlich erscheinen dort die typischen Raman-Linien des Siliziums um  $500\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Bereich ist im rechten Teil der Abbildung noch einmal genauer dargestellt. Die Berechnung der Kristallinität aus dem Kompositenspektrum gestaltet sich schwierig, da sich zusätzlich zu den 3 Emissionslinien des Siliziums noch weitere Raman-Linien des  $F_4ZnPc$  in dem relevanten Bereich befinden. Unter Berücksichtigung dieser Linien kann die Raman-Kristallinität des  $\mu c\text{-Si:H}$  im Komposit zu 78 % berechnet werden, was im Vergleich zur Raman-Kristallinität der  $\mu c\text{-Si:H}$ -Schicht von 51 % sehr hoch erscheint, aber durchaus möglich ist. Die Fluoreszenz nimmt im Vergleich zur  $F_4ZnPc$ -Schicht etwas ab, für weitere Komposite wurde teilweise eine noch stärkere Löschung der Fluoreszenz gefunden. Dies wurde in der Literatur bereits als Hinweis auf einen Ladungsträgertransfer gedeutet [8, 23, 142]. Ein Grund für die nur geringe Abnahme der Fluoreszenz könnte sein, dass die Grenzfläche zwischen  $F_4ZnPc$  und  $\mu c\text{-Si:H}$  im Komposit im Vergleich zum gesamten Volumen des Schichtsystems nur einen sehr geringen Anteil besitzt.

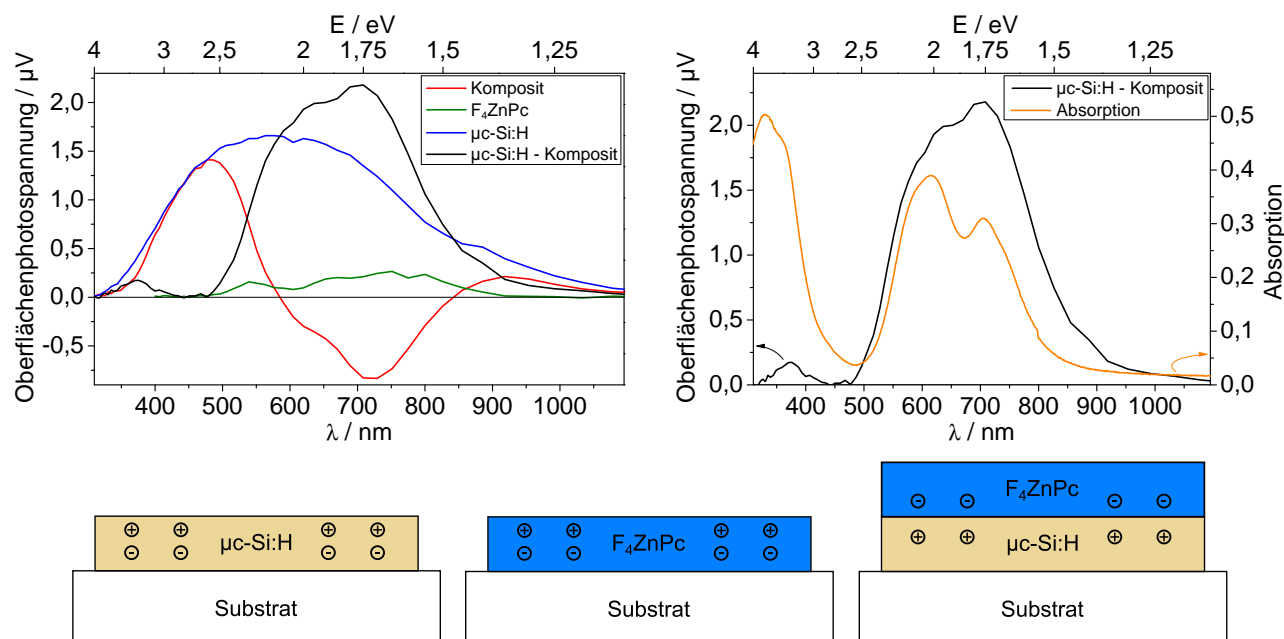
Zwar zeigte sich nach einer Messung von mehreren Minuten Dauer auch hier unter dem Mikroskop eine Degradation der Schicht (siehe eingelassene Mikroskopaufnahmen in Abbildung 8.9, links vor und rechts nach der Messung), allerdings scheint die Auswirkung auf die Raman-Spektren geringer zu sein als bei PA-PTCDI, da die gemessenen Spektren vergleichbar zu denen anderer Phthalocyanine, insbesondere  $ZnPc$  und  $F_{16}ZnPc$ , sind [143].

Die Messergebnisse zeigen, dass Komposite aus  $F_4ZnPc$  und  $\mu c\text{-Si:H}$  herstellbar sind. Das Silizium kann trotz des störenden Einflusses des Farbstoffes auf das Wachstum mikrokristallin hergestellt werden. Aus den Raman-Spektren geht hervor, dass alle Schwingungsbanden erhalten sind, sodass ein zusätzlicher Hinweis dafür vorliegt, dass  $F_4ZnPc$  die widrigen  $\mu c\text{-Si:H}$ -Depositionsbedingungen unbeschadet übersteht. Auch hier liegt der Farbstoff nicht in Schichten vor, sondern in kleinen Kristalliten. Die  $F_4ZnPc$ -Agglomerate sind deutlich kleiner als die des PA-PTCDI, was für Bauteile generell positiv sein dürfte.

Für die Untersuchung der Injektion von in  $F_4ZnPc$  photogenerierten Ladungsträgern in  $\mu c\text{-Si:H}$  wurden für die Projektpartner in Berlin zusätzliche Komposite hergestellt. Die hier präsentierten Mes-



**Abbildung 8.9.:** Raman-Spektrum eines Komposits aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ . Zusätzlich sind Messungen einer Siliziumschicht und einer  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schicht aufgetragen. Links ist zudem eine Mikroskopaufnahme einer Kompositoberfläche vor Beginn der Messung (links) und nach Ende der Messung (rechts) eingelassen. Die Veränderung der Schicht ist deutlich sichtbar, scheint aber nur einen geringen Einfluss auf die Messung auszuüben.



**Abbildung 8.10.:** Oberflächenphotospannung eines  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Komposits. Links oben die Messungen an dem Komposit sowie an reinen  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ - und  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten. Rechts oben der Vergleich der Messung mit der Absorption der  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schicht aus Abbildung 5.25. Darunter die schematische Erklärung der Messungen, insbesondere des Vorzeichens der Oberflächenphotospannung.

sungen der Oberflächenphotospannung wurden von Thomas Dittrich an einem Komposit aus einer 60 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht und einer darüber liegenden 120 nm-Schicht  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  durchgeführt. Zum Vergleich wurde die Oberflächenphotospannung einer 60 nm-Schicht  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  und einer 60 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht gemessen. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 8.10 dargestellt.

An den Messergebnissen fällt zunächst auf, dass die Oberflächenphotospannung der  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schicht deutlich kleiner ist als bei dem Komposit und der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht. Ein Grund hierfür ist sicherlich die geringere Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Halbleitern gegenüber Silizium. Für die reinen  $\mu\text{c-Si:H}$ - und  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schichten ist die Oberflächenphotospannung stets positiv. Dies bedeutet, dass

sich mehr photogenerierte Löcher als Elektronen an der Oberfläche befinden, während die photogenerierten Elektronen im Volumen eine höhere Konzentration besitzen. Dies ist schematisch auch unterhalb der Messkurven dargestellt. Bei dem Komposit ändert sich das Vorzeichen der Oberflächenphotospannung bei Wellenlängen um 700 nm. In diesem Bereich befinden sich also mehr Elektronen als Löcher an der Oberfläche. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Farbstoff hier stark absorbiert und ebenfalls Ladungsträgerpaare erzeugt. Die photogenerierten Löcher werden dann vom  $F_4ZnPc$  ins  $\mu c\text{-Si:H}$  injiziert, während die Elektronen im  $F_4ZnPc$  zurück bleiben.

Die Differenz zwischen der Oberflächenphotospannung der  $\mu c\text{-Si:H}$ -Schicht und des Komposits ähnelt in ihrer Form stark der Absorption einer  $F_4ZnPc$ -Schicht, nur die Intensitäten der einzelnen Merkmale unterscheiden sich. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass ein Ladungstransfer vom Farbstoff zum Silizium stattfindet. Die unterschiedlichen Intensitäten können dadurch begründet sein, dass das Messsignal nicht auf die Lampenintensität normiert wurde. Damit kann festgestellt werden, dass  $F_4ZnPc$  im Komposit das Licht absorbiert und anschließend mindestens die Löcher an das  $\mu c\text{-Si:H}$  abgibt. Ob die Elektronen ebenfalls injiziert werden, kann mit dieser Messung nicht festgestellt werden, da ein solcher Effekt von den injizierten Löchern überlagert werden würde.

---

### 8.3 Probenqualität

---

Zum Abschluss dieses Kapitels soll kurz die Qualität der Proben diskutiert werden, um die vorgestellten Messungen einordnen zu können.

Aufgrund der geringen Außmaße der Siliziumquelle und des erforderlichen geringen Abstandes zwischen Quelle und Substrat während der Beschichtung [8, 9] können keine großflächig homogenen Schichten hergestellt werden. Dieses Problem verschärft sich für Komposite, da nun mit der Position der Farbstoffquelle ein zusätzlicher Freiheitsgrad hinzukommt. Außerdem treten Temperaturgradienten auf der Substratoberfläche auf, die zu einer weiteren Verstärkung der Inhomogenitäten führen, wie dies beispielhaft in Abbildung 8.11 zu sehen ist. Die hier gezeigte Probe besteht aus zwei 30 nm dicken  $\mu c\text{-Si:H}$ -Schichten, zwischen denen eine 60 min-Schicht PA-PTCDI eingebettet ist. Am unteren Rand zeigt der durchsichtige Teil zunächst an, an welcher Stelle die Probe mit einer Schraube auf dem Probenträger befestigt wurde. Die Farbe des sichelförmigen Gebietes darüber entspricht derjenigen von dünnen  $\mu c\text{-Si:H}$ -Schichten, weiter oben zeigt sich dann in der lilafarbenen Erscheinung deutlich die Anwesenheit des PA-PTCDI. Komposite mit  $F_4ZnPc$  anstelle von PA-PTCDI zeigen ähnliche Strukturen. Teilweise überlagern sich durch zwei Befestigungsschrauben auch zwei dieser Farbverläufe auf einer Probe, wie dies bei der in Abbildung 8.2 gezeigten Probe zu sehen ist.



**Abbildung 8.11.:** Inhomogene Erscheinung: Komposit aus  $\mu c\text{-Si:H}$  und PA-PTCDI.

Ein weiterer Punkt ist die Reproduzierbarkeit der Schichten. Diese ist streng genommen wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt schon bei reinen Siliziumschichten nicht gegeben. Bei den Kompositen kommt nun noch hinzu, dass sich die Beschichtungsrate mit abnehmendem Füllstand der Farbstoffquelle ändert. Insgesamt stellt dies jedoch für die Auswertung der Proben kein Problem dar, da eine genaue Bestimmung des Farbstoffgehaltes aufgrund fehlender zusätzlicher Informationen nicht möglich, aber auch nicht nötig ist. Die hergestellten Schichten sind daher für eine Charakterisierung der Compositeigenschaften geeignet und die gezeigten Messungen werden nicht beeinträchtigt.

## 9 Bauteile

Nach den vielversprechenden Ergebnissen bei den Untersuchungen von Kompositen auf Glas wurden Bauteile hergestellt. Mit der Vorstellung dieser Proben in diesem Kapitel wird der Ergebnisteil abgeschlossen.

Prinzipiell handelt es sich bei den Bauteilen bereits um Solarzellen, da einfallende optische Strahlung mithilfe eines Halbleiters in Strom gewandelt werden konnte. Auch wenn die hier erreichten Wirkungsgrade eher bescheiden sind, ist dieser Begriff daher gerechtfertigt, und die Begriffe Bauteil und Solarzelle werden in diesem Kapitel synonym verwendet. Als Bauteile wurden zunächst  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten auf verschiedenen TCOs und anschließend sequentiell abgeschiedene Komposite aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und PA-PTCDI oder  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  auf AZO hergestellt. Als Rückkontakt wurde Silber verwendet, welches bei den ersten Proben als Leitsilberpaste mit einem Pinsel aufgetragen wurde und später als Silberspray in Kombination mit einer Maske aufgesprüht wurde.

### 9.1 $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf verschiedenen TCOs

Mit einer ersten Probenreihe wurde ermittelt, welches Substrat für die Herstellung und optoelektronische Vermessung von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen überhaupt geeignet ist. Da Licht in die photoaktive Schicht eingekoppelt werden soll, und Solarzellen stets zwei Kontakte besitzen, deren laterale Ausdehnung groß gegenüber der Schichtdicke ist, muss einer dieser Kontakte transparent sein. Dies ist für TCOs definitionsgemäß gegeben. Die fünf verschiedenen TCOs, mit denen hier Bauteile hergestellt wurden, wurden bereits in Kapitel 4.3 vorgestellt. Die Substrate wurden bei einer Substrattemperatur von  $200^\circ\text{C}$  mit  $120\text{ nm}$   $\mu\text{c-Si:H}$  beschichtet und direkt nach dem Ausschleusen mit einem Leitsilber-Rückkontakt versehen. Anschließend wurden JV-Kennlinien unter dem Solarsimulator aufgenommen, die in Abbildung 9.1 aufgetragen sind.

Zunächst fällt auf, dass die JV-Kennlinien nicht die typische Form von Diodenkennlinien besitzen, sondern bestenfalls Geraden ergeben. Dies könnte durch lokale Kurzschlüsse verursacht werden, die mit einem relativ niedrigen Parallelwiderstand die Diodencharakteristik vollständig überdecken und dafür sorgen, dass ein nicht unerheblicher Anteil der photogenerierten Ladungsträger verloren geht. Darüber hinaus wurde lediglich intrinsisches  $\mu\text{c-Si:H}$  verwendet, sodass die fehlenden hochdotierten

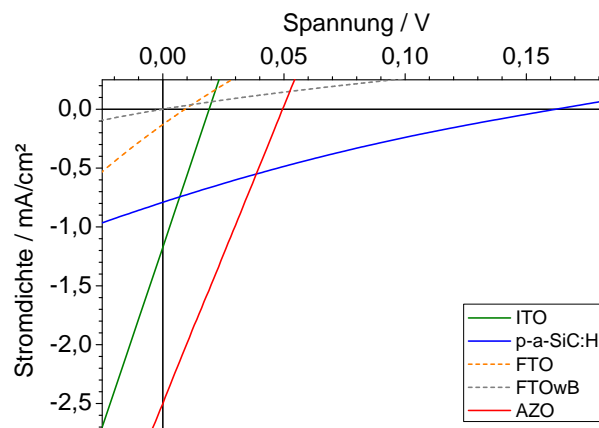


Abbildung 9.1.: JV-Kennlinien von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf verschiedenen TCOs.



**Tabelle 9.1.: Parameter aus den JV-Kennlinien aus Abbildung 9.1.**

TCO	Fläche / cm <sup>2</sup>	J <sub>sc</sub> / mA/cm <sup>2</sup>	U <sub>oc</sub> / V	FF / %	η / %
ITO	0,45	1,17	0,02	25	0,007
p-a-SiC:H	0,90	0,79	0,16	21	0,032
FTO	0,32	0,13	0,01	25	0,0004
FTOwB	0,55	-	-	-	-
AZO	0,30	2,5	0,05	25	0,039

Schichten, die in einer pin-Solarzelle für die Änderung des elektrochemischen Potentials in Abhängigkeit vom Ort innerhalb der Solarzelle sorgen, durch den Halbleiter-Heterokontakt am TCO und auch durch die Schottky-Barriere am Rückkontakt nicht vollständig ersetzt werden können. Im Fall von p-a-SiC:H krümmt sich die Kennlinie sogar entgegen der üblichen Richtung. Dies führt dazu, dass der Füllfaktor kleiner als die eigentlich für Solarzellen als Minimum angesehenen 25 % wird. Der Grund für dieses Verhalten ist wahrscheinlich in einer Gegendiode begründet, die an einer Grenzfläche entsteht und für Cadmiumtelluridsolarzellen [144, 145] und Polymersolarzellen [146] ebenfalls beobachtet und erklärt werden konnte.

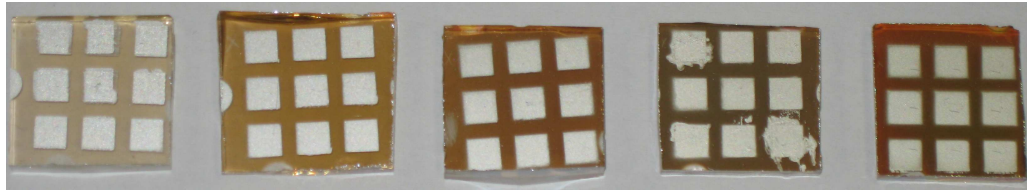
Dennoch zeigt sich bei allen mit  $\mu\text{c-Si:H}$  beschichteten TCOs mit Ausnahme des FTO mit zusätzlicher Pufferschicht (FTOwB) ein photovoltaischer Effekt. Prinzipiell ist also die Herstellung von optoelektronischen Bauteilen mit der HWCVD-Anlage möglich. Die Auswertung der JV-Kennlinien bringt die Kennzahlen hervor, anhand derer die Eigenschaften der Solarzellen gut beurteilt werden können. Sie sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst.

Anhand der Parameter soll nun diskutiert werden, welches TCO am besten für die Herstellung und optoelektronische Untersuchung von Silizium-Farbstoff-Kompositen geeignet ist. Die beiden FTOs schneiden dabei in allen Parametern schlechter als die übrigen TCOs ab, sodass sie hier nicht weiter betrachtet werden. Die Flächen der Solarzellen bewegen sich alle in einer ähnlichen Größenordnung, sodass davon ausgegangen werden kann, dass keine der Solarzellen durch diesen Parameter einen Vor- oder Nachteil besitzt. Die Vermessung der Fläche stellt aber sicher den größten Fehler in den hier vorgestellten Daten dar, da sie durch den mit Leitsilber aufgepinselten Rückkontakt definiert wird. Dies geht direkt in die Unsicherheit bei der Bestimmung Stromdichte ein, welche bei AZO mit  $2,5 \text{ mA/cm}^2$  am höchsten ist, aber auch ITO und p-a-SiC:H zeigen mit Werten um  $1 \text{ mA/cm}^2$  noch vergleichsweise hohe Werte gemessen an der geringen Dicke der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht. Trotz der Unsicherheit bei der Flächenbestimmung kann jedoch davon ausgegangen werden, dass mit Solarzellen auf AZO die höchste Kurzschlussstromdichte erzeugt werden kann.

Die höchste Leerlaufspannung der Solarzellen liefert p-a-SiC:H. Der Füllfaktor beträgt bei allen Solarzellen mit Ausnahme von p-a-SiC:H 25 %, spielt aber hier nur eine untergeordnete Rolle. Die Effizienz der Solarzelle auf AZO ist mit knapp 0,039 % am größten, dicht gefolgt von der Solarzelle auf p-a-SiC:H mit 0,032 %. Da die Solarzelle für die Vermessung der Quanteneffizienz unter Kurzschlussbedingungen betrieben wird, ist eine möglichst hohe Kurzschlussstromdichte von Vorteil, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Daher wurde für die Herstellung weiterer Bauteile AZO als Substrat verwendet.

## 9.2 $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf AZO

Als nächstes wurden Komposite auf AZO hergestellt, bei denen eine Schicht Farbstoff zwischen zwei  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten von je 30 nm Dicke eingebettet war. Die JV- und QE-Messungen von diesen Solarzellen zeigten jedoch einen Rückgang in der Kurzschlussstromdichte um mehrere Größenordnungen. Dies kann vermutlich auf eine veränderte Oberflächenmorphologie und damit einhergehend eventuell auch ein verändertes Wachstum des  $\mu\text{c-Si:H}$  auf AZO gegenüber dem zuvor verwendeten unbeschich-



**Abbildung 9.2.:** Fotos der Probenreihe von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf AZO. Von links nach rechts: 30, 60, 90, 120 und 300 nm Schichtdicke.

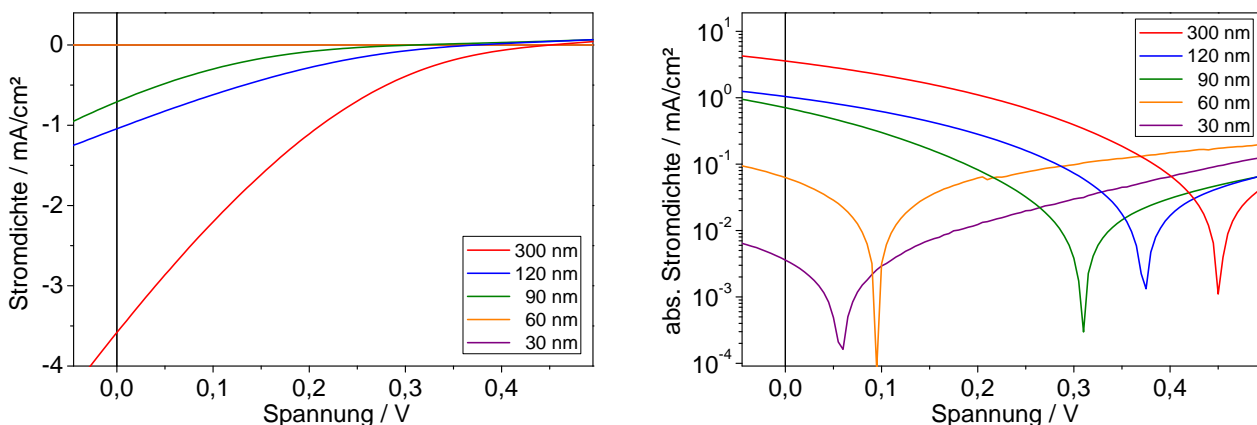
teten Glas zurückgeführt werden<sup>1</sup>. Daher wurde eine Reihe von Solarzellen mit unterschiedlich dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten bei einer Substrattemperatur von 250 °C hergestellt und charakterisiert. Aufgrund der Verwendung einer Maske beim Aufbringen des Rückkontaktes mit Silberspray waren alle Solarzellen von nun an einheitlich 0,16 cm<sup>2</sup> groß, sodass Unsicherheiten bei der Flächenbestimmung deutlich weniger Einfluss haben. Die so hergestellten Solarzellen sind in Abbildung 9.2 zu sehen. Es ist gut zu erkennen, dass die Solarzellen mit steigender Schichtdicke dunkler erscheinen, was sich auf die erhöhte Lichtabsorption zurückführen lässt.

### 9.2.1 JV-Kennlinien

Die JV-Kennlinien der Reihe von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen sind in Abbildung 9.3 zu sehen. Dabei ist links die übliche lineare Darstellung der Stromdichte gewählt, um die niedrigen Füllfaktoren der dickeren Solarzellen besser erkennen zu können. Rechts sind dieselben Kennlinien logarithmisch in der Stromdichte abgebildet, um die Leerlaufspannung besser ablesen zu können und die Bandbreite in den Kurzschlussstromdichten zu verdeutlichen. Die Parameter dieser JV-Kennlinien sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst.

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender  $\mu\text{c-Si:H}$ -Dicke sowohl die Kurzschlussstromdichte als auch die Leerlaufspannung zunehmen. In der logarithmischen Darstellung zeigt sich, dass sich die Kurzschlussstromdichte bei dünnen  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten alle 30 nm um mehr als eine Größenordnung erhöht, ab einer Schichtdicke von 90 nm dann aber nur noch vergleichsweise wenig zunimmt. Die Leerlaufspannung ist ab dieser Schichtdicke ebenfalls bei einem akzeptablen Wert und steigt mit weiter zunehmender Schichtdicke nur noch wenig an. Im Bereich der Ordinatenachse zeigt sich wieder

<sup>1</sup> Ein Vergleich der AFM-Aufnahmen von Quarzglas in Abbildung 4.5 und von dem weiter unten in diesem Kapitel in Abbildung 9.6(a) gezeigten AZO unterstützt diese These.



**Abbildung 9.3.:** JV-Kennlinien verschieden dicker  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf AZO-Substraten. Links sind die Stromdichten linear aufgetragen, rechts logarithmisch der Betrag der Stromdichten.



**Tabelle 9.2.:** Parameter aus den JV-Kennlinien von verschiedenen dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen.

$\mu\text{c-Si:H}$ -Dicke / nm	$J_{sc}$ / mA/cm <sup>2</sup>	$U_{oc}$ / V	FF / %	$\eta$ / %
30	0,004	0,06	27	0,00006
60	0,063	0,10	24	0,0016
90	0,71	0,31	14	0,035
120	1,04	0,37	17	0,075
300	3,6	0,45	15	0,27

eine große, für Solarzellen unübliche Steigung der Kennlinien, wie sie bereits für die JV-Kennlinien in Kapitel 9.1 diskutiert wurde. Die Krümmung der Kennlinien entgegen der üblichen Richtung und die damit einhergehenden niedrigen Füllfaktoren können wahrscheinlich wieder durch eine Gegendiode erklärt werden [144–146]. Der Füllfaktor nimmt zwar tendenziell ab, allerdings ist die Änderung im Vergleich zu allen anderen Parametern hier am geringsten, sodass der Wirkungsgrad der Solarzellen relativ betrachtet nur wenig beeinträchtigt wird. Die Wirkungsgrade folgen dementsprechend dem Verlauf der Kurzschlussstromdichten und Leerlaufspannungen.

Der beste hier erreichte Wirkungsgrad von 0,27% ist im Vergleich zu normalen  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen kaum erwähnenswert. Unter Berücksichtigung der geringen Schichtdicke von 300 nm, was deutlich dünner als für übliche  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen ist, und der fehlenden dotierten Schichten, die neben einer Erhöhung der Leerlaufspannung vor allem eine Verbesserung des Füllfaktors bewirken sollten, ist das Ergebnis jedoch recht ordentlich. Insgesamt deutet sich aus den JV-Kennlinien daher eine  $\mu\text{c-Si:H}$ -Mindestdicke von 90 nm an, um funktionierende Solarzellen mit vertretbaren Kennwerten herzustellen. Diese weisen zwar nicht die übliche Diodencharakteristik auf, liefern aber gemessen an ihrer geringen Dicke akzeptable Kurzschlussstromdichten.

Im Vergleich mit der im vorherigen Abschnitt gezeigten, 120 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle auf AZO fällt auf, dass die Stromdichten nun deutlich niedriger sind, dafür aber höhere Spannungen erzielt werden. Dies ist einerseits sicherlich darauf zurückzuführen, dass die Bestimmung der Solarzellenfläche, die direkt in die Kurzschlussstromdichte eingeht, zuvor durch den Leitsilberkontakt deutlich stärker fehlerbehaftet war als jetzt. So ist die Maske bei einer Fläche von  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  mit einer Genauigkeit von  $50 \mu\text{m}$  angefertigt worden, woraus sich ein Fehler in der Fläche von  $\pm 2,5 \%$  ergibt, während zuvor die Fläche mit dem Lineal gemessen wurde und der Fehler somit bei einer angenommenen Genauigkeit von 1 mm ungefähr  $\pm 40 \%$  erreicht. Andererseits kommt hinzu, dass die verschiedenen aufgetragenen Silber-Rückkontakte unterschiedliche Eigenschaften haben können, sodass auch eine veränderte Schottky-Barriere vorliegen kann, was die Veränderung in der Leerlaufspannung erklären könnte. Desweiteren kommen allgemeinere Unwägbarkeiten hinzu, die generell einen Vergleich absoluter Werte erschweren. So sind Unterschiede in den AZO-Substraten<sup>2</sup> einerseits und die mangelnde Reproduzierbarkeit der HWCVD-Anlage<sup>3</sup> andererseits mögliche Ursachen für die Abweichungen. Zuletzt sollte noch angemerkt werden, dass alle  $\mu\text{c-Si:H}$ -Zellen unter AM1,5G-Bestrahlung langfristig durch den Staebler-Wronski-Effekt [25, 26] eine gewisse Degradation erfahren, die jedoch tendenziell nicht so stark wie bei a-Si:H ist [147]. Gleichzeitig konnte beobachtet werden, dass in den ersten Stunden der Bestrahlung die Kurzschlussstromdichte und die Leerlaufspannung zunehmen. Dies kann entweder über einen negativen Staebler-Wronski-Effekt erklärt werden, der bisher nur für a-Si:H beobachtet wird, welches wie das hier vorliegende Silizium leicht n-dotiert ist [147, 148], oder über einen Light soaking-Effekt, wie er auch für CIS-Solarzellen berichtet wurde [149]. Eine viel banalere Erklärung dieses Effektes wäre die zeitliche Instabilität des Solarsimulator-Spektrums. Da die Strahlungsintensität bei dem verwendeten Solarsimulator nicht über einen Rückkopplungsmechanismus nachgeregelt wird, erscheint ein solcher zeitlicher Drift als wahrscheinlichste Ursache für die

<sup>2</sup> Siehe Diskussion weiter unten in Kapitel 9.6.

<sup>3</sup> Siehe Diskussion in Kapitel 7.2.

beobachteten zeitlichen Veränderungen in den IV-Kennlinien, wobei die anderen Effekte natürlich zusätzlich überlagert sein können. Daher ist die Messung dieser nicht-stabilisierten Systeme mit einem nicht-stabilisierten Solarsimulator nur bedingt geeignet, um Aussagen über absolute Kennzahlen zu liefern. Allerdings ist durch eine gewisse Routine in den Messungen gewährleistet, dass die Bauteile unter einigermaßen ähnlichen Bedingungen untersucht werden, sodass ein grober Vergleich der Solarzellen untereinander möglich sein sollte. Zugleich lässt sich aus dem Trend von Messungen zumindest ein qualitatives Ergebnis gewinnen, auch wenn die quantitative Bewertung unsicher erscheint.

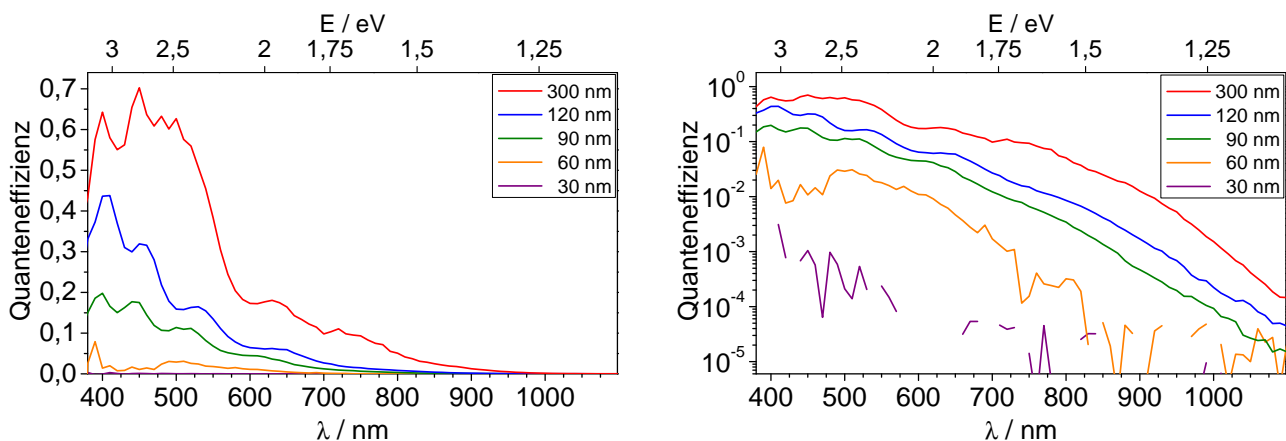
### 9.2.2 Quanteneffizienz-Spektren

Die Quanteneffizienz-Spektren der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf AZO sind in Abbildung 9.4 aufgetragen. Dabei ist links wie bei den JV-Kennlinien eine lineare Darstellung und rechts eine logarithmische Darstellung gewählt, um unterschiedliche Merkmale besser erkennen zu können.

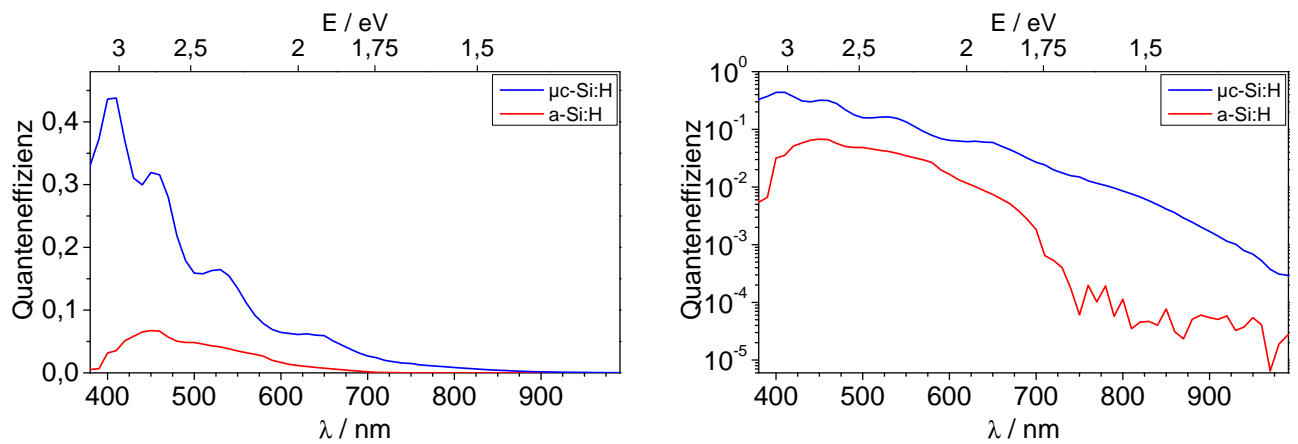
Zunächst ist ersichtlich, dass mit zunehmender Schichtdicke auch die Quanteneffizienz über den gesamten Spektralbereich ansteigt. Für die dickste hier hergestellte Solarzelle mit gerade einmal 300 nm Schichtdicke erreicht sie im Maximum beachtliche 70 %. Bei Wellenlängen oberhalb von 750 nm sinkt die Quanteneffizienz nicht abrupt ab, wie dies für a-Si:H der Fall ist<sup>4</sup>, sodass hier auch mit Hilfe der Quanteneffizienz der Nachweis mikrokristallinen Wachstums geführt werden kann. Lediglich bei der 60 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle nimmt die Quanteneffizienz bei Wellenlängen oberhalb 750 nm überproportional stark ab, was auf a-Si:H hindeutet. Alle Spektren sind überlagert von Interferenzen, da das AZO nicht mit einem Ätzprozess auf erhöhte Lichtstreuung optimiert wurde [150]. Dies ist auch in der logarithmischen Darstellung ersichtlich. Hier zeigen fehlende Messpunkte bei den dünneren Solarzellen negative Werte an, die auf der logarithmischen Skala nicht dargestellt werden können. Dies und ein deutlich höheres Rauschen deuten auf Solarzellen hin, die unbrauchbar für weitergehende Untersuchungen sind. Damit kann mithilfe der Quanteneffizienz bestätigt werden, dass für die Herstellung von funktionierenden Solarzellen mindestens 90 nm dickes  $\mu\text{c-Si:H}$  benötigt wird.

Zuletzt können aus den Quanteneffizienz-Spektren noch wie in Kapitel 3.6 beschrieben die Kurzschlussstromdichten berechnet werden, die die Solarzellen unter AM1,5G-Bestrahlung liefern sollten. Die derart berechneten Werte übertreffen jene aus den JV-Messungen deutlich, wie die Gegenüberstellung in Tabelle 9.3 zeigt. Der Grund für diese Diskrepanz könnte darin liegen, dass sich das Spektrum des Solarsimulators stark vom genormten AM1,5G-Spektrum [81] unterscheidet. Das Spektrum des Solarsimulators besitzt vor allem im kurzwelligen Bereich eine deutlich geringere Intensität, während

<sup>4</sup> Siehe weiter unten, insbesondere Diskussion zu Abbildung 9.5.



**Abbildung 9.4.:** Quanteneffizienz-Spektren verschieden dicker  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf AZO-Substraten. Auf der linken Seite sind die Quanteneffizienzen linear aufgetragen, rechts logarithmisch.



**Abbildung 9.5.:** Quanteneffizienz-Spektrum einer a-Si:H-Solarzelle verglichen mit einer  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle. Links sind die Quanteneffizienzen linear aufgetragen, rechts logarithmisch.

es im langwelligen Bereich genau umgekehrt ist. Da die hier vorliegenden  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen wie oben gezeigt ihre höchste Quanteneffizienz in einem vergleichsweise schmalen kurzwelligen Bereich besitzen, ist die Auswirkung dieses Effektes hier sehr groß. Für Solarzellen mit einer einigermaßen gleichbleibenden Quanteneffizienz über einen breiteren Absorptionsbereich hinweg wird der Effekt deutlich verringert, weil Defizite durch zu geringe Strahlungsintensität in kurzwelligen spektralen Bereichen durch höhere Strahlungsintensität in langwelligen spektralen Bereichen kompensiert werden können, sodass die integrale Messung nahe an die Normbedingungen heranreicht. Prinzipiell wäre die Korrektur dieses Effektes in den JV-Kennlinien durch die Berechnung des sogenannten Mismatch-Faktors [151] möglich. Aufgrund der zeitlichen Instabilität des Spektrums und des vergleichsweise geringen Wellenlängenbereiches, in dem Informationen über das Spektrum vorliegen, ist eine solche Berechnung jedoch nur schwer möglich und mit großen Fehlern behaftet. Eine zusätzliche Erklärung für die große Diskrepanz der Werte könnte in einer lichtinduzierten Erzeugung von Rekombinationszentren im  $\mu\text{c-Si:H}$  durch die Bestrahlung während der Vermessung unter dem Solarsimulator liegen, wie sie für kristallines Silizium [152] und a-Si:H [153] bereits untersucht wurde. Für Vergleiche der Solarzellen untereinander spielt dies jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da sowohl die Quanteneffizienz als auch die IV-Kennlinien jeweils unter identischen Randbedingungen aufgenommen wurden. Absolute Werte sollten jedoch mit Vorsicht interpretiert werden.

Zusätzlich soll hier noch der Unterschied in der Quanteneffizienz zwischen Solarzellen aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und a-Si:H gezeigt werden. Dazu wurde ein ungeheiztes AZO-Substrat 120 min unter gleichen weiteren Bedingungen beschichtet wie die  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen. Die Quanteneffizienz dieses Bauteils ist zusammen mit einer 120 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle in Abbildung 9.5 gezeigt. Zunächst fällt

**Tabelle 9.3.:** Vergleich von  $J_{sc}$  der verschieden dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen, bestimmt aus JV- und QE-Messung.

$\mu\text{c-Si:H}$ -Dicke / nm	$J_{sc}(\text{JV})$ / $\text{mA}/\text{cm}^2$	$J_{sc}(\text{QE})$ / $\text{mA}/\text{cm}^2$
30	0,004	0,006
60	0,063	0,29
90	0,71	2,0
120	1,04	3,1
300	3,6	7,9

auf, dass die Quanteneffizienz der a-Si:H-Solarzelle über den gesamte spektralen Bereich deutlich geringer ausfällt als für  $\mu\text{c-Si:H}$ . Der Grund hierfür ist unklar, da a-Si:H oberhalb seiner Energielücke einen höheren Absorptionskoeffizienten als  $\mu\text{c-Si:H}$  besitzt [28]. Eventuell ist die Schichtdicke der a-Si:H-Solarzelle jedoch geringer als die der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle, außerdem könnte eine veränderte elektronische Grenzfläche des a-Si:H zu AZO und/oder Silber für einen gehemmten Ladungstransport sorgen.

Desweiteren zeigt sich in der logarithmischen Darstellung für a-Si:H bei einer Wellenlänge von ungefähr 700 nm ein deutlicher zusätzlicher Einbruch der Quanteneffizienz von a-Si:H gegenüber  $\mu\text{c-Si:H}$ . Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Energielücke in a-Si:H mit ungefähr 1,75 eV (entspricht 710 nm) deutlich größer ist als die Energielücke von  $\mu\text{c-Si:H}$  mit 1,1 eV (entspricht 1130 nm). Folglich ist es möglich, wie bereits oben angemerkt die Kristallinität der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten in den Solarzellen mit Quanteneffizienz-Spektren nachzuweisen.

### 9.2.3 AFM-Aufnahmen

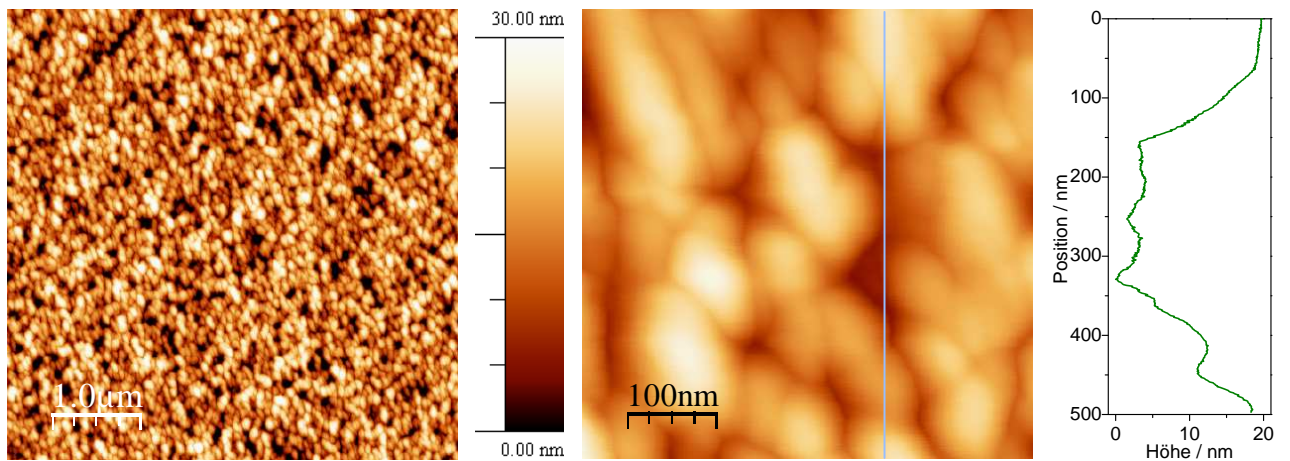
Um zu ergründen, ob die benötigte Mindestdicke der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten darauf zurückzuführen ist, dass Löcher in den dünneren Schichten Kurzschlüsse zwischen Front- und Rückkontakt bewirken, wurde die Probenreihe zum Abschluss mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Die Messungen wurden neben den untersuchten Zellen auf Stellen ohne Silber-Rückkontakt durchgeführt. Die so erhaltenen Aufnahmen sind in den Abbildungen 9.6 und 9.7 zu sehen, zusätzlich ist eine AFM-Aufnahme der unbehandelten AZO-Oberfläche aus [154] für Vergleichszwecke abgebildet. Neben einem größeren und einem kleineren Bildausschnitt ist jeweils ein Höhenprofil eingefügt, aus dem die Tiefe von Löchern in den Schichten abgeschätzt werden kann.

Die Aufnahme der AZO-Oberfläche in Abbildung 9.6(a) zeigt, dass das Wachstum des  $\mu\text{c-Si:H}$  nun auf einer deutlich rauerer Oberfläche als zuvor auf Quarzglas stattfindet. Die RMS-Rauheit beträgt 4,3 nm im Gegensatz zu 0,5 nm beim Quarzglas. Bei maximalen Höhenunterschieden des AZOs von mehr als 20 nm verwundert es nicht, dass die eingangs erwähnten Komposite mit lediglich 30 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten Kurzschlüsse aufwiesen. Dies ist auch anhand der AFM-Aufnahmen der dünnen  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten ersichtlich, da sich hier tatsächlich Löcher finden, die tief genug sind, um Kurzschlüsse zwischen Front- und Rückkontakt hervorrufen zu können.

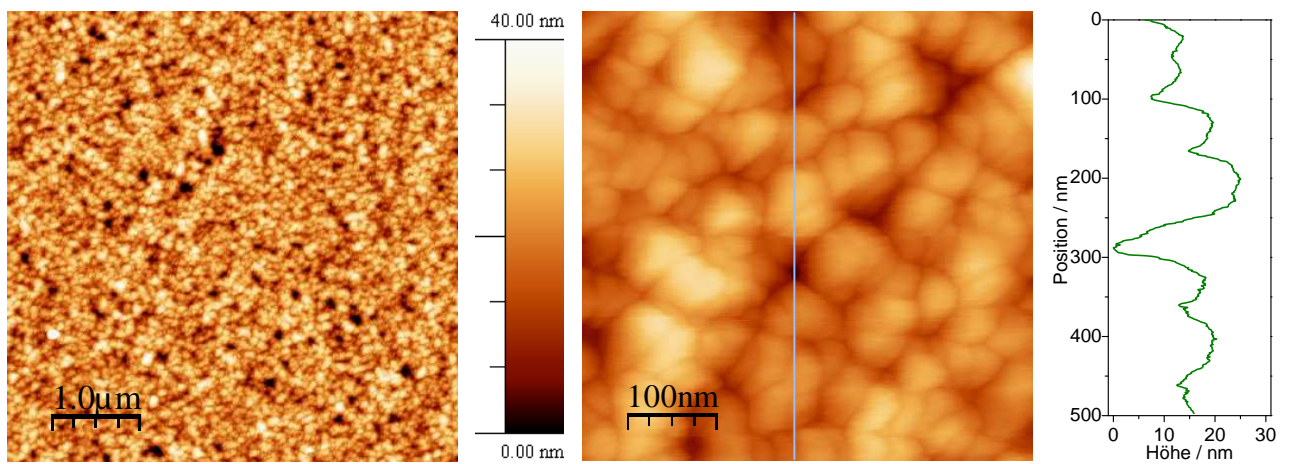
Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Rauheit der Oberfläche zunächst noch ein wenig zu und für dickere Schichten wieder etwas ab, während gleichzeitig die Kristallitgröße durchweg zunimmt. Dabei ist für die dickste Schicht eindeutig zu erkennen, dass sich auf den größer werdenden Kristalliten noch einmal kleinere Agglomerate bilden. Dies ist bei näherer Betrachtung bereits bei der 120 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht zu erkennen und wurde bereits in der Literatur beschrieben [16, 155]. In Tabelle 9.4 sind diese Beobachtungen noch einmal in den charakteristischen Kenngrößen zusammengefasst, die aus den AFM-Messungen extrahiert werden konnten.

**Tabelle 9.4.:** Parameter aus den AFM-Aufnahmen verschieden dicker  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen.

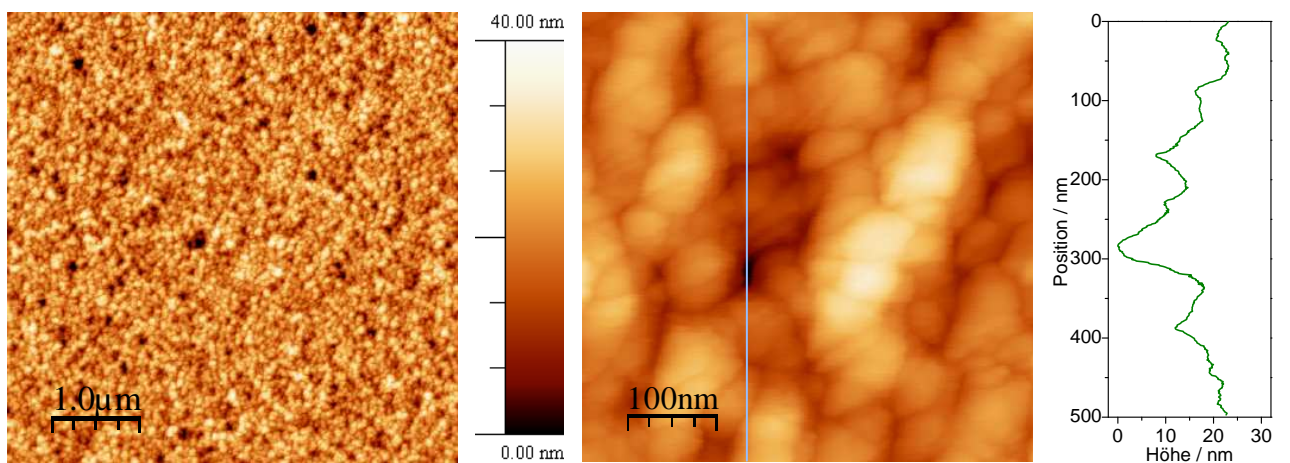
Schichtdicke / nm	RMS-Rauheit / nm	maximaler Korndurchmesser / nm	Lochtiefe / nm
AZO	4,3	-	20
30	4,7	100	25
60	5,2	110	25
90	5,6	140	30
120	2,5	140	12
300	4,1	150 / 30	20



(a) Unbehandeltes AZO-Substrat



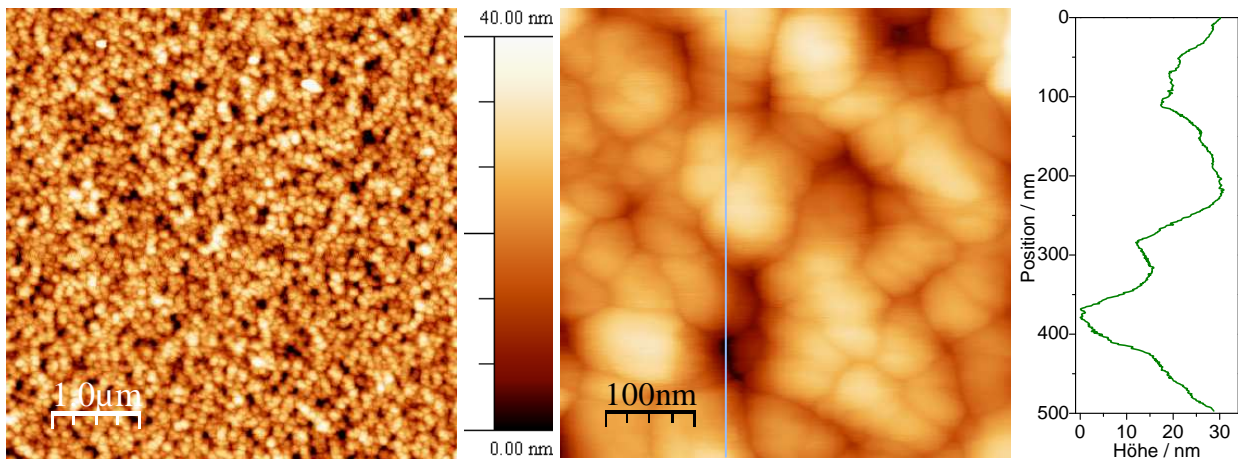
(b) 30 nm  $\mu\text{c-Si:H}$



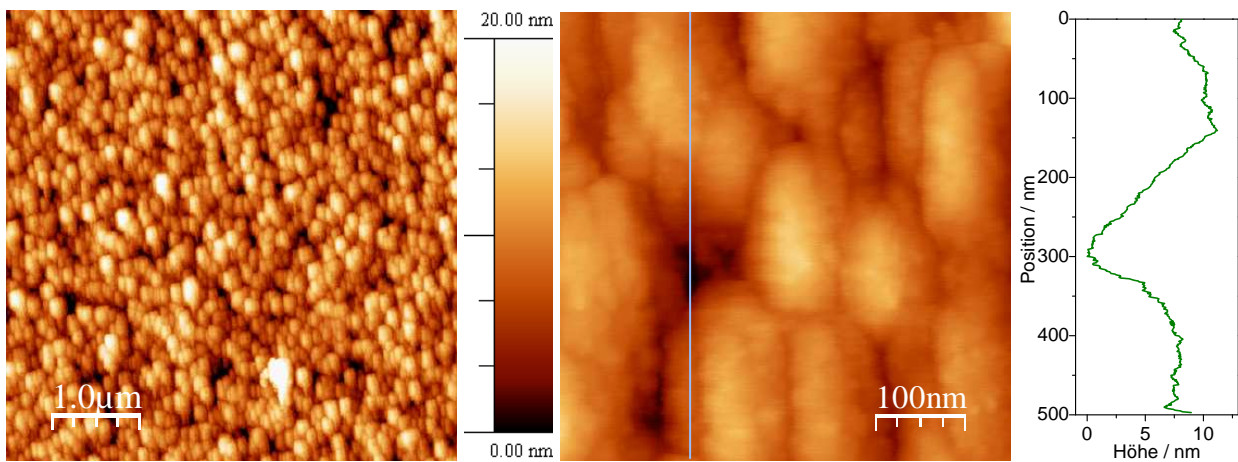
(c) 60 nm  $\mu\text{c-Si:H}$

**Abbildung 9.6.:** AFM-Aufnahmen eines AZO-Substrates (aus [154]) und  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen verschiedener Dicke auf AZO-Substraten (I). Für jede Probe sind zwei unterschiedliche große Ausschnitte gezeigt. Die vertikale Linie in der jeweils rechten Aufnahme zeigt an, von welcher Stelle das ganz rechts abgebildete Profil stammt.

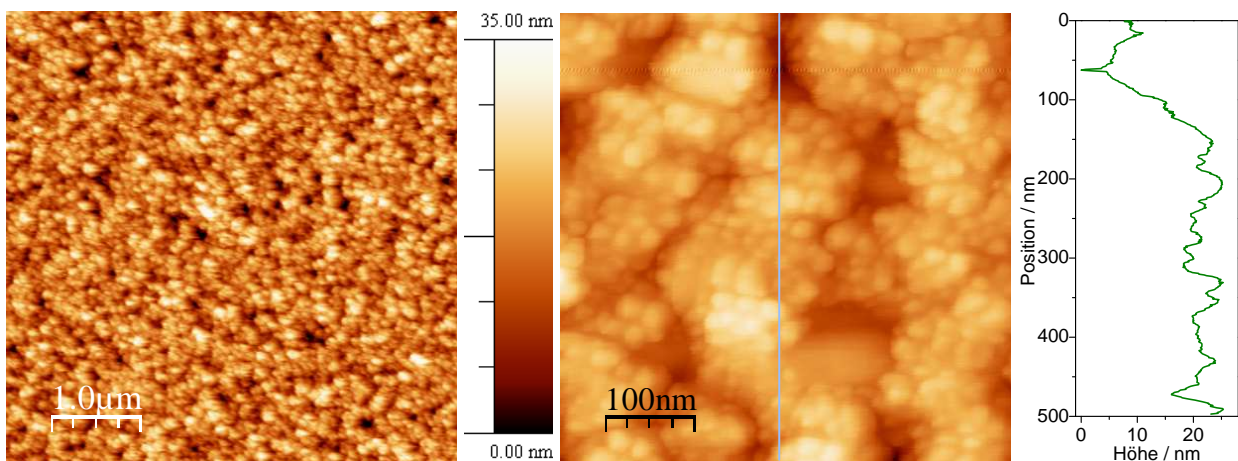




(a) 90 nm  $\mu\text{c-Si:H}$



(b) 120 nm  $\mu\text{c-Si:H}$



(c) 300 nm  $\mu\text{c-Si:H}$

**Abbildung 9.7.:** AFM-Aufnahmen von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen verschiedener Dicke auf AZO-Substraten (II). Für jede Solarzelle sind zwei unterschiedliche große Ausschnitte gezeigt. Die vertikale Linie in der jeweils rechten Aufnahme zeigt an, von welcher Stelle das ganz rechts abgebildete Profil stammt.

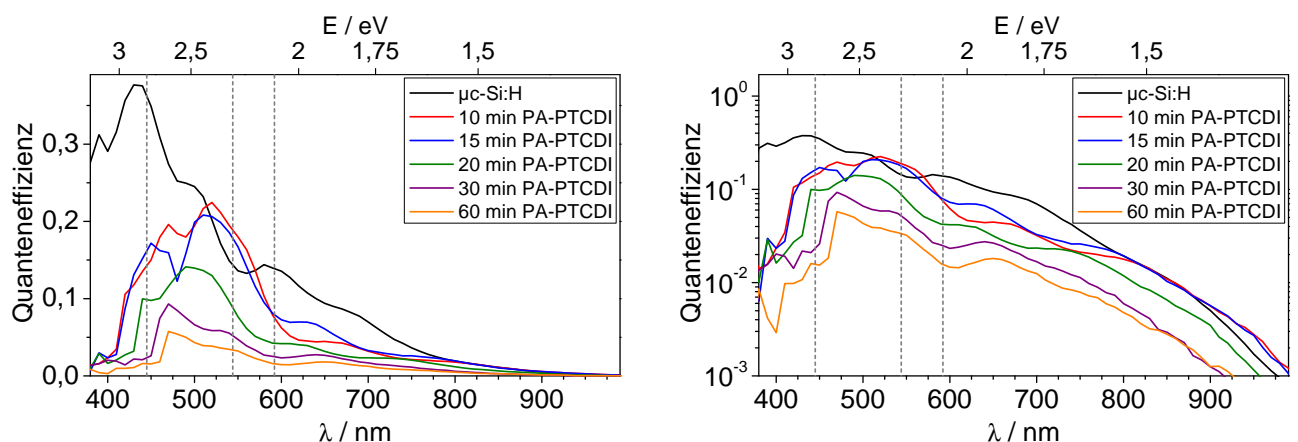
### 9.3 Kompositsolarzellen aus $\mu\text{c-Si:H}$ und PA-PTCDI auf AZO

Nach der Bestimmung der mindestens erforderlichen Dicke der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht wurden erneut sequentiell abgeschiedene Komposite bei einer Substrattemperatur von  $200^\circ\text{C}$  hergestellt, in denen diesmal dementsprechend Farbstoff zwischen zwei  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten von je 90 nm Dicke eingebettet wurde. In der Hoffnung, die Absorption der Photonen im Farbstoff und die anschließende Injektion der photogenerierten Ladungsträger in das  $\mu\text{c-Si:H}$  mit Quanteneffizienz-Messungen direkt nachweisen zu können, wurden zunächst Komposite produziert, bei denen sich lediglich eine PA-PTCDI-Schicht zwischen den  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten befand. Wie in Kapitel 8.1 gezeigt wurde, bildeten sich auch hier Agglomerate des Farbstoffes aus. Da die Kristallite jedoch eine große Ausdehnung verglichen mit den Diffusionslängen der Ladungsträger aufweisen, konnte tendenziell durch den Einbau des Farbstoffes mit einer geringeren integralen Quanteneffizienz gerechnet werden. Anschließend wurden auch mehrere Schichten PA-PTCDI aufgebracht, welche jeweils durch sehr dünne  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten noch einmal voneinander getrennt waren. Die Charakterisierung dieser Proben wird in den folgenden Abschnitten präsentiert.

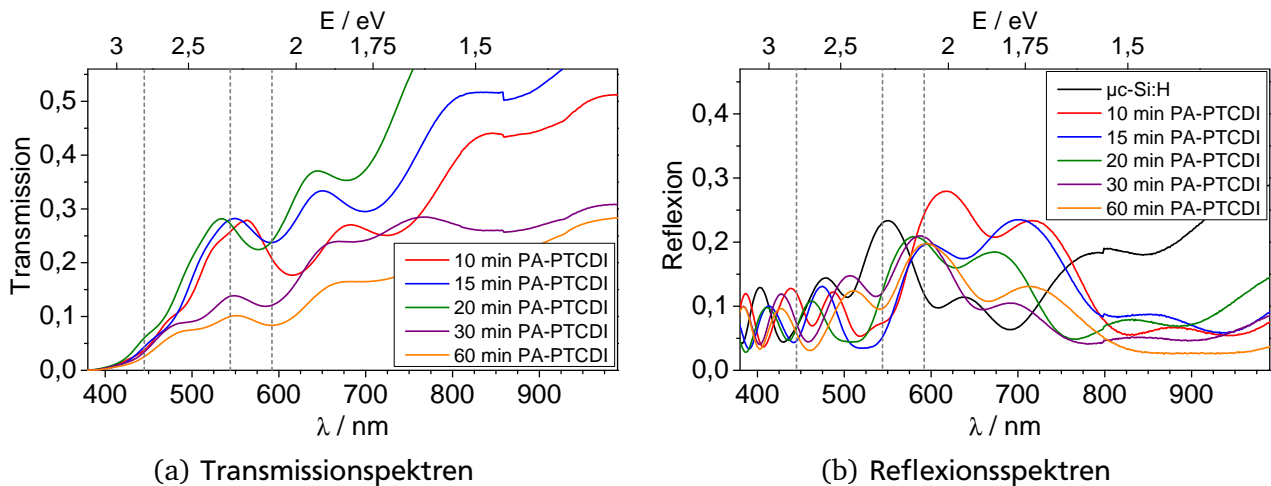
#### 9.3.1 Eine Schicht PA-PTCDI

In der ersten Kompositreihe wurde eine Schicht PA-PTCDI zwischen zwei je 90 nm dicke  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten eingebettet. Die Depositionszeit für PA-PTCDI wurde im Bereich von 10 – 60 min variiert. Die Quanteneffizienz-Spektren dieser Solarzellen sind in Abbildung 9.8 gezeigt. Zum Vergleich ist die Quanteneffizienz einer  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle dargestellt, die aus 2 je 90 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten besteht, zwischen deren Deposition eine Pause von 20 min eingelegt wurde, um ähnliche Bedingungen zu den Kompositen für das Wachstum der zweiten Schicht zu schaffen.

Wie erwartet nimmt die Quanteneffizienz der Kompositsolarzellen mit zunehmendem Farbstoffgehalt bei fast allen Wellenlängen im Vergleich zur Siliziumsolarzelle ab. Lediglich die Proben mit 10 min- und 15 min-Schichten PA-PTCDI zeigen bei Wellenlängen um 550 nm eine etwas höhere Quanteneffizienz. Dies kann jedoch nicht eindeutig auf eine positive Wirkung des in diesem Bereich stark absorbierenden Farbstoffes zurückgeführt werden, da bei den beiden anderen Wellenlängen, bei denen der Farbstoff lokale Absorptionsmaxima aufweist, eine deutlich niedrigere Quanteneffizienz als in der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle gemessen wurde. Eine wahrscheinlichere Erklärung wäre daher ein Interferenzeffekt, wie er sich vor allem in der logarithmischen Darstellung in allen Spektren zeigt.



**Abbildung 9.8.:** Quanteneffizienz-Spektren von Kompositsolarzellen aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und einer Schicht PA-PTCDI. Links sind die Quanteneffizienzen linear aufgetragen, rechts logarithmisch. Die grauen gestrichelten Linien geben die in Kapitel 5.3 ermittelten Absorptionsmaxima von PA-PTCDI an.



**Abbildung 9.9.:** Optische Spektroskopie an den Kompositsolarzellen aus  $\mu c$ -Si:H und einer Schicht PA-PTCDI.

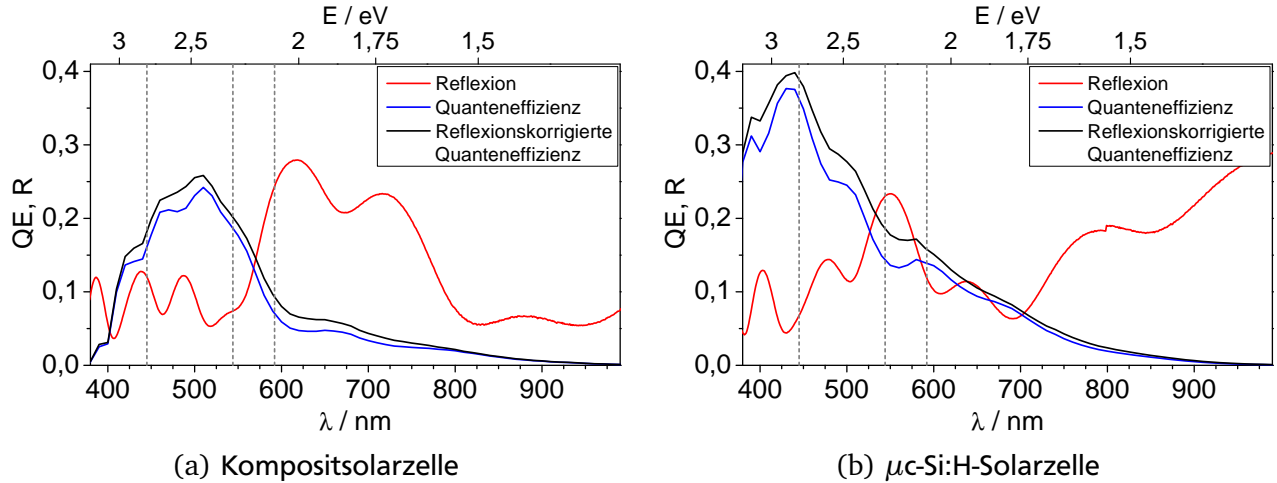
Desweiteren zeigen die Spektren, dass die Quanteneffizienz bei kurzen Wellenlängen abrupt absinkt. Die so entstehende Kante verschiebt sich mit steigendem Farbstoffgehalt zu höheren Wellenlängen und verringert damit die Kurzschlussstromdichte der Solarzellen zusätzlich. Die Erklärung für die Entstehung und Bewegung dieser Einsatzkante ist unklar, einen Hinweis auf ihren Ursprung könnte jedoch das Absorptionsspektrum des Farbstoffes liefern, welches bei einer Wellenlänge von ungefähr 445 nm ein breites Maximum aufweist.

Anhand der Quanteneffizienz bei höheren Wellenlängen kann in der logarithmischen Darstellung der Spektren aber gut abgelesen werden, dass nach wie vor mikrokristallines Silizium an der Energiewandlung beteiligt sein muss: Das Valenzbandmaximum von kristallinem Silizium und damit in guter Näherung auch das von  $\mu c$ -Si:H befindet sich bei niedrigeren Bindungsenergien als dies bei amorphem Silizium der Fall ist, während umgekehrt das Leitungsbandminimum von amorphem Silizium näher zur Vakuumenergie liegt als bei kristallinem Silizium, sodass die Bandlücke von  $\mu c$ -Si:H komplett innerhalb der Energielücke von intrinsischem a-Si:H liegt [101]. Da in der Quanteneffizienzmessung bei einer Absorption von Photonen mit kleinerer Energie als der Energielücke von a-Si:H ein Strom gemessen wird, ist davon auszugehen, dass durch die Solarzelle hindurch ein Pfad existiert, auf dem diese Ladungsträger transportiert werden können, welcher daher kein a-Si:H enthalten kann und nur aus  $\mu c$ -Si:H besteht. Die Einlagerung von Farbstoff in die Kompositsolarzelle verringert somit zwar die Kurzschlussstromdichte, sie führt aber nicht zu Wachstum von geschlossenen amorphen Siliziumschichten.

Die Interferenzen erschweren die Interpretation der Quanteneffizienz-Spektren. Um zu untersuchen, ob der Farbstoff auch in Kompositsolarzellen die Transmissionsminima aufweist, wie dies für Komposite auf Glas im vorherigen Kapitel gezeigt werden konnte, wurde neben den vermessenen Solarzellen die direkte Transmission gemessen. Die so gewonnenen Spektren sind in Abbildung 9.9(a) zu sehen. Anhand dieser Spektren ist ein Nachweis von Farbstoff in den Solarzellen nicht möglich, da die Interferenzen noch stärkere Amplituden aufweisen als diejenigen in den Quanteneffizienz-Spektren.

Da die AZO-Substrate nicht auf erhöhte Lichtstreuung optimiert sind, sollte aufgrund der geringen Schichtdicken der Solarzellen ein vergleichsweise großer Anteil der auftreffenden Strahlung reflektiert werden. Zwar wurde in Kapitel 8.1 gezeigt, dass Komposite mit PA-PTCDI eine deutlich verringerte Reflexion gegenüber  $\mu c$ -Si:H aufweisen, aufgrund des veränderten Substrates könnte sich allerdings ein anderes Bild ergeben. Dies konnte mit den Reflexionsspektren in Abbildung 9.9(b) nachgewiesen werden. Da die Reflexion zudem ebenfalls starke Interferenzen aufwies, wurde an-





**Abbildung 9.10.:** Reflexionskorrigierte Quanteneffizienz der Kompositsolarzelle aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und einer 10 min-Schicht PA-PTCDI. Zum Vergleich ist außerdem die reflexionskorrigierte Quanteneffizienz der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle gezeigt.

schließlich versucht, diese Messung in die Quanteneffizienz-Spektren einzuarbeiten. Dabei wurde angenommen, dass sich aus der bisher gemessenen externen Quanteneffizienz  $EQE$  näherungsweise eine interne Quanteneffizienz  $IQE'$  berechnen lässt, wenn in Anlehnung an Gleichung 3.54 lediglich das nicht reflektierte Licht bei der Berechnung der Quanteneffizienz berücksichtigt wird:

$$IQE'(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (9.1)$$

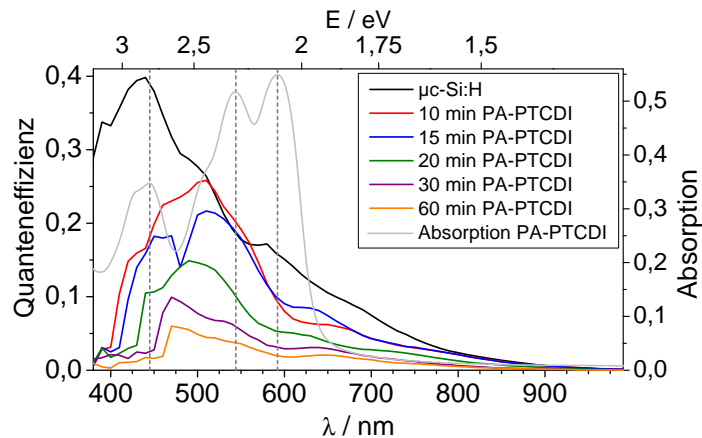
Diese Berechnung wurde für die Spektren aus Abbildung 9.8 durchgeführt und ist exemplarisch für die Kompositsolarzelle mit einer 10 min-Schicht PA-PTCDI und zum Vergleich für die  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle in Abbildung 9.10 dargestellt.

Im direkten Vergleich ist deutlich zu erkennen, dass die Berücksichtigung der Reflexion die Interferenzen in den Quanteneffizienz-Spektren verringert. Die reflexionskorrigierten Quanteneffizienz-Spektren aller Kompositsolarzellen mit einer Schicht PA-PTCDI sind in Abbildung 9.11 gezeigt, zusammen mit der Absorption einer PA-PTCDI-Schicht. Auch hier zeigt sich nach wie vor nicht die Signatur des PA-PTCDI in den Spektren der Kompositsolarzellen, sodass mit dieser Probenreihe eine Farbstoffsensibilisierung des  $\mu\text{c-Si:H}$  durch PA-PTCDI nicht nachgewiesen werden konnte. Da es sich bei den Bauteilen um Mehrschichtsysteme mit inhomogen dicken Schichten und, im Falle des  $\mu\text{c-Si:H}$ , um ein Material mit variablem Brechungsindex handelt, war es nicht möglich, durch entsprechende Rechnungen die Interferenzen aus den Spektren zu eliminieren, um eventuell den Einfluss des Farbstoffes besser erkennen zu können.<sup>5</sup>

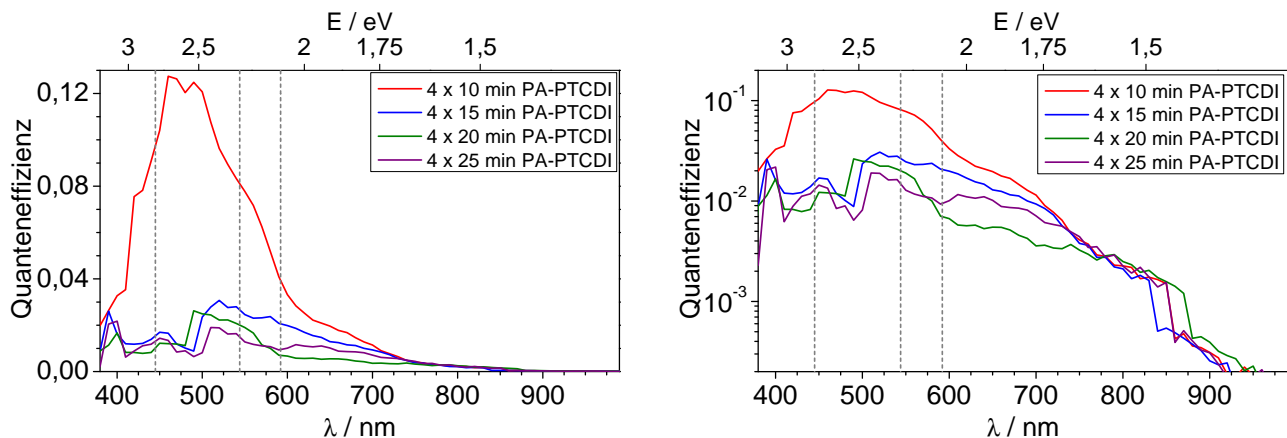
### 9.3.2 Vier Schichten PA-PTCDI

Ein nicht überraschendes Ergebnis der ersten Probenreihe war, dass mit zunehmendem Farbstoffgehalt die integrale Quanteneffizienz geringer wurde. Dieser Effekt war jedoch für die beiden Solarzellen mit den geringsten PA-PTCDI-Beschichtungszeiten vergleichsweise klein. Daher wurde in einer zweiten Probenreihe versucht, mehr Farbstoff in die Kompositsolarzellen einzubauen, der auf mehrere Schichten verteilt wurde. Dazu wurden vier Schichten PA-PTCDI zwischen zwei je 90 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten eingebettet. Die Farbstoffschichten wiederum waren jeweils durch nominell

<sup>5</sup> Vergleiche hierzu die Anmerkungen in Kapitel 3.3.



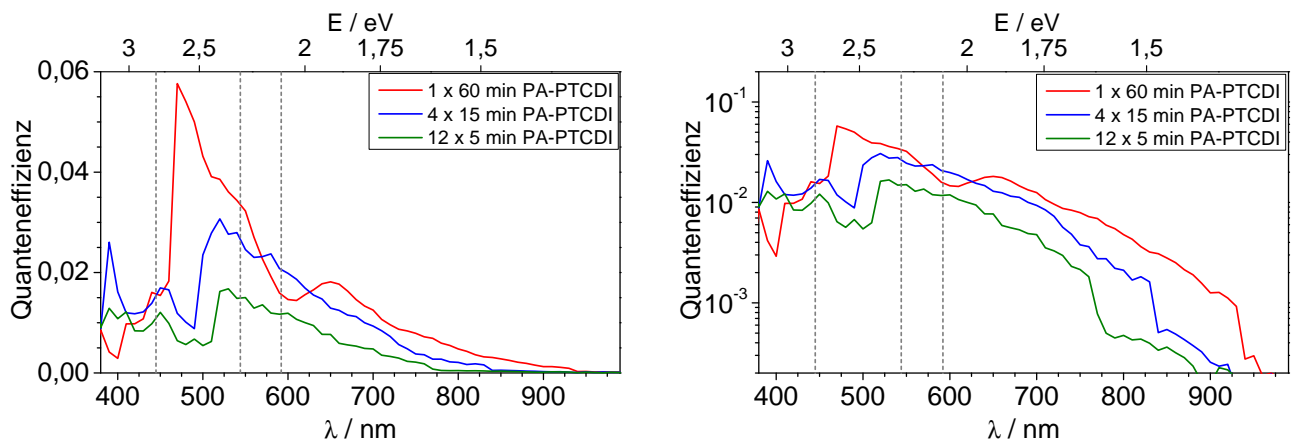
**Abbildung 9.11.:** Reflexionskorrigierte Quanteneffizienz der Kompositsolarzellen aus  $\mu c$ -Si:H und einer Schicht PA-PTCDI im Vergleich mit der Absorption einer PA-PTCDI-Schicht.



**Abbildung 9.12.:** Quanteneffizienz-Spektren von Kompositsolarzellen aus  $\mu c$ -Si:H und vier Schichten PA-PTCDI. Links sind die Quanteneffizienzen linear aufgetragen, rechts logarithmisch. Die grauen gestrichelten Linien geben wieder die in Kapitel 5.3 ermittelten Absorptionsmaxima von PA-PTCDI an.

5 nm dicke  $\mu c$ -Si:H-Schichten getrennt. Die Depositionszeit für die einzelnen PA-PTCDI-Schichten wurde im Bereich von 10 – 25 min variiert. Die Quanteneffizienz-Spektren dieser Solarzellen sind in Abbildung 9.12 gezeigt.

Zunächst kann wieder festgestellt werden, dass mit zunehmendem PA-PTCDI-Gehalt die Quanteneffizienz tendenziell sinkt, auch wenn hier lokal einige Abweichung auf generell sehr niedrigem Niveau auszumachen sind. Von der Solarzelle mit vier 10 min-Schichten zu der Solarzelle mit vier 15 min-Schichten ist der Unterschied besonders groß. Die Interferenzen sind deutlich geringer ausgeprägt als zuvor. Im kurzwelligen Bereich verschiebt sich die Kante noch stärker, während im langwelligeren Bereich bereits um 850 nm ein verstärkter Einbruch zu verzeichnen ist, der auf erhöhtes amorphes Wachstum des Siliziums hindeutet. Damit zeigt sich, dass der Einbau des PA-PTCDI in mehreren Schichten ebenfalls nicht die gewünschte Sensibilisierung des  $\mu c$ -Si:H erwirkt und darüber hinaus sogar das Wachstum des  $\mu c$ -Si:H behindert wird.



**Abbildung 9.13.:** Quanteneffizienz-Spektren von Kompositsolarzellen aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und 60 min PA-PTCDI in unterschiedlich vielen Schichten. Links sind die Quanteneffizienzen linear aufgetragen, rechts logarithmisch. Die grauen gestrichelten Linien geben wieder die in Kapitel 5.3 ermittelten Absorptionsmaxima von PA-PTCDI an.

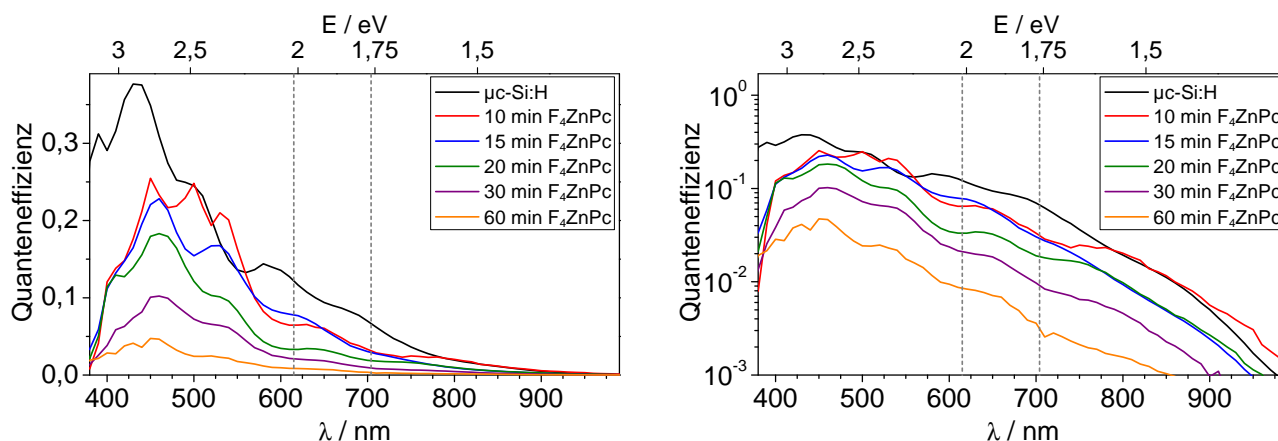
### 9.3.3 60 min PA-PTCDI in unterschiedlich vielen Schichten

Zum Abschluss wurde verglichen, ob sich bei nominell gleichem Farbstoffgehalt die Quanteneffizienz ändert, wenn der Farbstoff in unterschiedlich vielen Schichten vorliegt. Dazu wurden aus den vorangegangenen Probenreihen die Solarzelle mit einer 60 min-Schicht PA-PTCDI und die Solarzelle mit vier 15 min-Schichten PA-PTCDI verglichen. Zusätzlich wurde eine weitere Solarzelle mit 12 PA-PTCDI-Schichten von jeweils 5 min Beschichtungsdauer hergestellt, die jeweils durch 2 nm Silizium getrennt wurden. Die Quanteneffizienz-Spektren dieser Proben sind in Abbildung 9.13 gezeigt.

Obwohl die Kompositsolarzellen mit zunehmender PA-PTCDI-Schichtanzahl auch nominell mehr Silizium enthalten, sinkt die Quanteneffizienz stark ab. Während die Interferenzen verringert werden, verschiebt sich die Kante im kurzwelligen Bereich weiter zu höheren Wellenlängen, während im langwelligen Bereich mit steigender Schichtanzahl vermehrt amorphes Wachstum des Siliziums beobachtet werden kann. Eine Farbstoffsensibilisierung kann aber auch hier wieder nicht nachgewiesen werden, da sich im Bereich der Absorptionsmaxima des PA-PTCDI keine Auffälligkeiten in den Quanteneffizienz-Spektren zeigen.

### 9.3.4 Zusammenfassung: Kompositsolarzellen mit PA-PTCDI

Abschließend lässt sich festhalten, dass sich PA-PTCDI zwar in  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen einbauen lässt, dass aber eine Sensibilisierung nicht belegt werden konnte. Der Nachweis wird durch die Interferenzen in den Quanteneffizienz-Spektren erschwert, allerdings konnten diese durch die Berücksichtigung der Reflexion beziehungsweise die Herstellung von Kompositsolarzellen mit mehreren PA-PTCDI-Schichten verringert werden. Eine komplette Eliminierung der Interferenzen war, wie in Kapitel 9.3.1 angemerkt, nicht möglich. Dass trotzdem kein Effekt des Farbstoffes nachgewiesen werden konnte, könnte darauf hindeuten, dass PA-PTCDI trotz der nahezu optimalen Bandanpassung an Silizium ungeeignet für die Farbstoffsensibilisierung von  $\mu\text{c-Si:H}$  ist. Dieses Negativeergebnis zu belegen würde freilich einen sehr großen Aufwand erfordern, sodass hier lediglich festgehalten werden kann, dass PA-PTCDI für die Anwendung zwar nach wie vor potentiell interessant wäre, dass aber für ein tatsächlich einzusetzendes Sensibilisierungsmolekül ein deutlich sichtbarer und einfacher zu erzielender Erfolg günstiger wäre.



**Abbildung 9.14.:** Quanteneffizienz-Spektren von Kompositsolarzellen aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und einer Schicht  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ . Links sind die Quanteneffizienzen linear aufgetragen, rechts logarithmisch. Die grauen gestrichelten Linien geben die in Kapitel 5.5 ermittelten Absorptionsmaxima von PA-PTCDI an.

## 9.4 Kompositsolarzellen aus $\mu\text{c-Si:H}$ und $\text{F}_4\text{ZnPc}$ auf AZO

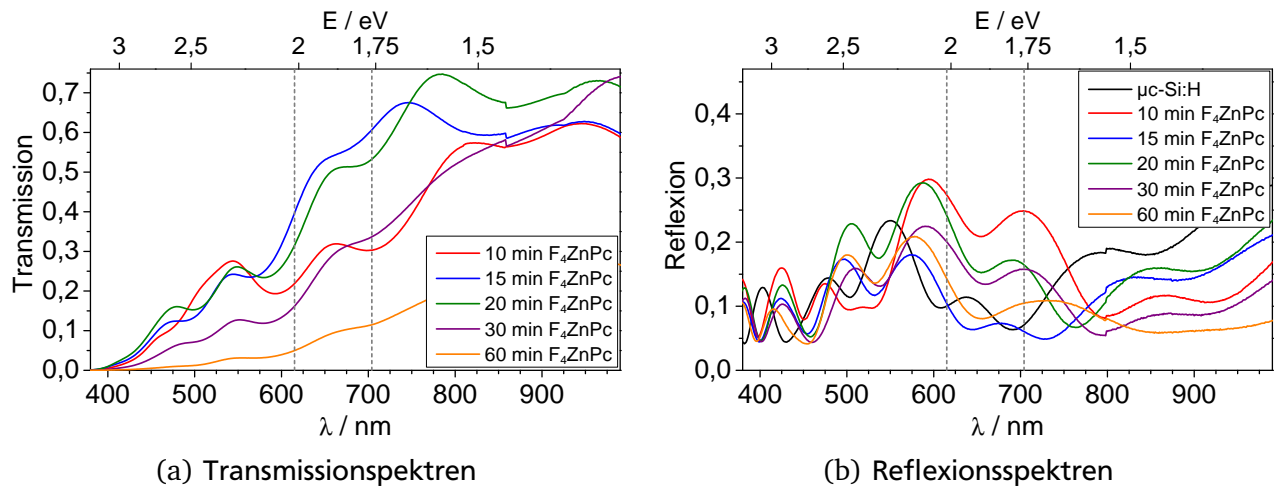
Aufgrund der ähnlich guten Bandanpassung wurden auch sequentiell abgeschiedene Kompositsolarzellen mit  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  hergestellt. Dabei wurden wie bei PA-PTCDI zunächst unterschiedlich dicke  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schichten zwischen je 90 nm dicke  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten eingebettet, anschließend wurden 4  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schichten unterschiedlicher Dicke zwischen  $\mu\text{c-Si:H}$  hergestellt und zum Abschluss noch 60 min  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  in unterschiedlich vielen Schichten. Wie in Kapitel 8.2 gezeigt wurde, bildeten sich auch hier Agglomerate des Farbstoffes aus, welche jedoch verglichen mit PA-PTCDI deutlich kleiner ausfallen. Damit erhöht sich aufgrund der im Verhältnis zum Volumen vergrößerten Oberfläche die Wahrscheinlichkeit für einen Ladungstransfer an der Grenzfläche. Trotzdem wird auch hier tendenziell mit einer Verringerung der integralen Quanteneffizienz mit steigendem Farbstoffgehalt gerechnet. Die Ergebnisse der Probencharakterisierung werden im Folgenden vorgestellt.

### 9.4.1 Eine Schicht $\text{F}_4\text{ZnPc}$

In der Reihe mit einer Schicht  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  wurden die gleichen Beschichtungszeiten wie bei PA-PTCDI gewählt. Die Quanteneffizienz-Spektren dieser Solarzellen sind in Abbildung 9.14 gezeigt. Zum Vergleich ist wieder die Quanteneffizienz der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle dargestellt, die aus 2 je 90 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten besteht, zwischen deren Deposition eine Pause von 20 min eingelegt wurde.

Zunächst fällt auf, dass die Quanteneffizienz mit zunehmendem  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Gehalt erwartungsgemäß bei fast allen Wellenlängen im Vergleich zur Siliziumsolarzelle abnimmt. Lediglich die Proben mit 10 min- und 15 min-Schichten  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  zeigen bei Wellenlängen um 540 nm eine etwas höhere Quanteneffizienz. Dies kann jedoch nicht auf eine positive Wirkung des Farbstoffes zurückgeführt werden, da  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  in diesem Bereich nur sehr schwach absorbiert. Allerdings fällt insbesondere in der logarithmischen Darstellung auf, dass sich bei den Wellenlängen, bei denen  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  stark absorbiert, die Quanteneffizienz der Komposite zusätzlich zu verringern scheint. Dies könnte so interpretiert werden, dass der Farbstoff in den Kompositen das Licht zwar absorbiert, die photogenerierten Ladungsträgerpaare anschließend aber nicht in das  $\mu\text{c-Si:H}$  injiziert. Somit könnte gezeigt werden, dass die Farbstoffsensibilisierung von  $\mu\text{c-Si:H}$  mit  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  nicht funktioniert. Da dies eine bedeutsame Aussage wäre, sollen zunächst weitere Beobachtungen und Untersuchungen angestellt werden, um diese Schlussfolgerung stützen oder widerlegen zu können.

Anders als bei den Kompositsolarzellen mit PA-PTCDI bildet sich in den  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Kompositsolarzellen bei kurzen Wellenlängen keine Kante in der Quanteneffizienz aus, die sich mit steigendem Farb-



**Abbildung 9.15.:** Optische Spektroskopie an den Kompositsolarzellen aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und einer Schicht  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ .

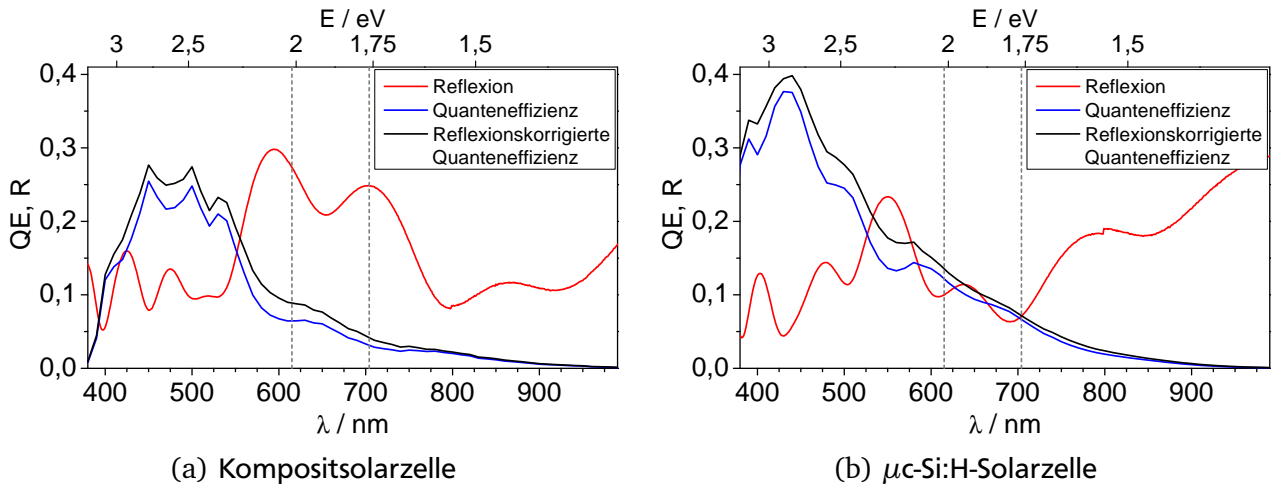
stoffgehalt zu höheren Wellenlängen verschiebt, sondern die Quanteneffizienz nimmt stetiger ab, wie insbesondere in der logarithmischen Darstellung gut zu erkennen ist. Anhand der langwelligen Quanteneffizienz kann in der logarithmischen Darstellung der Spektren gut abgelesen werden, dass nach wie vor kristallines Silizium an der Energiewandlung beteiligt ist. Die Einlagerung von  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  in die Kompositsolarzelle verringert somit zwar genau wie PA-PTCDI die Kurzschlussstromdichte, führt aber nicht zu geschlossenen Schichten amorphen Siliziums.

Auch in diesen Quanteneffizienz-Spektren erschweren Interferenzen die Interpretation. Um zu untersuchen, ob  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  in den Kompositsolarzellen anhand der Transmissionsminima nachzuweisen ist, wie dies für Komposite auf Glas in Kapitel 8.2 gezeigt werden konnte, wurde neben den vermesenen Solarzellen die direkte Transmission gemessen. Die so gewonnenen Spektren sind in Abbildung 9.15(a) zu sehen.

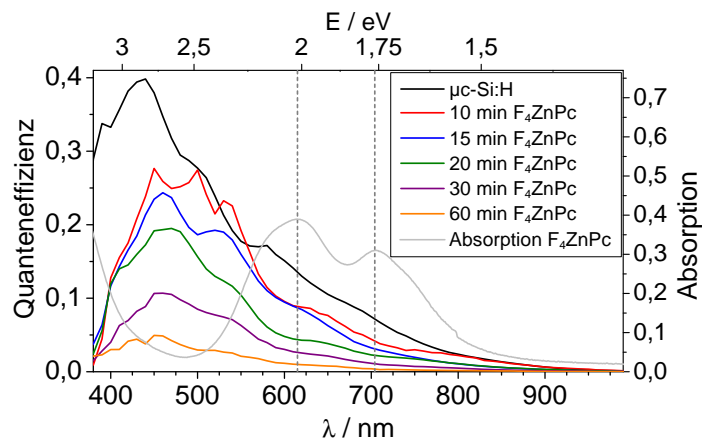
Die Kompositsolarzelle mit 10 min  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  weist im Bereich der Absorptionsmaxima des Farbstoffes eine deutlich niedrigere Transmission auf, was sich ebenso wie in den obigen Quanteneffizienz-Spektren als Absorption interpretieren ließe. Bei den übrigen Kompositsolarzellen scheinen die Minima tendenziell zu kleineren Wellenlängen verschoben zu sein, und da auch bei weiteren Wellenlängen lokale Minima auftreten, handelt es sich hierbei höchstwahrscheinlich wieder lediglich um Interferenzen. Anhand dieser Spektren ist der Nachweis von Farbstoffabsorption in den Solarzellen also nicht möglich.

Abhilfe könnte die Einbeziehung der Reflexions-Messung bringen, mit der nach Gleichung 9.1 nur das tatsächlich in der Kompositsolarzelle verbleibende Licht zur Berechnung der Quanteneffizienz herangezogen wird. Die Reflexion in Abbildung 9.15(b) zeigt wieder starke Interferenzen und erreicht im Maximum annähernd 30 %. Die Reflexionskorrektur ist exemplarisch für die Kompositsolarzelle mit einer 10 min-Schicht  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  und zum Vergleich noch einmal für die  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle in Abbildung 9.16 dargestellt.

Im direkten Vergleich ist deutlich zu erkennen, dass die Berücksichtigung der Reflexion die Amplitude der Interferenzstrukturen in den Quanteneffizienz-Spektren verringert. Eine vollständige Eliminierung der Interferenzen konnte jedoch wie bei den Bauteilen mit PA-PTCDI in Kapitel 9.3.1 nicht erreicht werden. Bei der Kompositsolarzelle befinden sich nach wie vor an den Stellen der maximalen Farbstoffabsorption in der Quanteneffizienz lokale Minima, während dies für die  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle nicht der Fall ist. Die reflexionskorrigierten Quanteneffizienz-Spektren aller Kompositsolarzellen mit einer Schicht  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  sind in Abbildung 9.17 gezeigt, zusammen mit der Absorption einer  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -



**Abbildung 9.16.:** Reflexionskorrigierte Quanteneffizienz der Kompositsolarzelle aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und einer 10 min-Schicht  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ . Zum Vergleich ist außerdem die reflexionskorrigierte Quanteneffizienz der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle gezeigt.



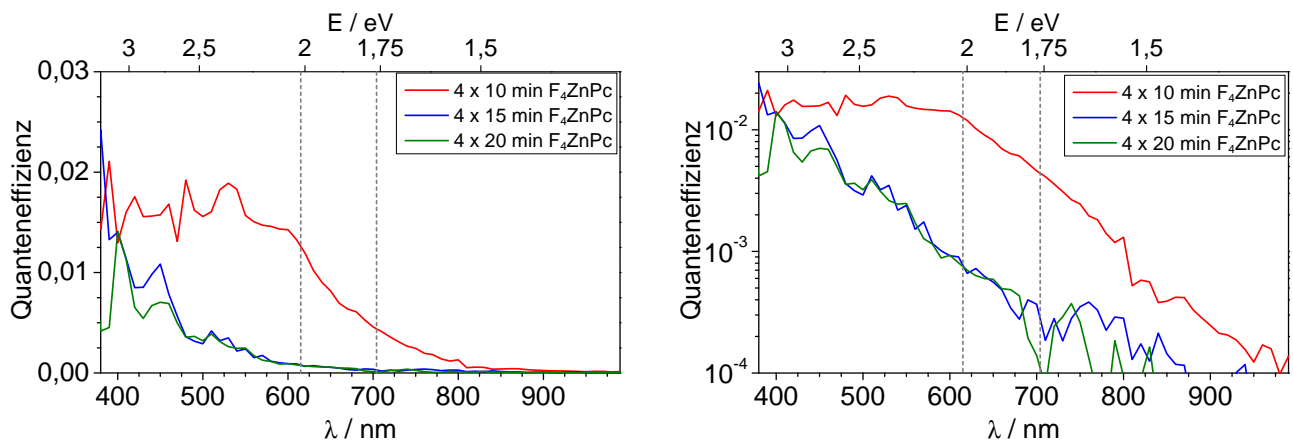
**Abbildung 9.17.:** Reflexionskorrigierte Quanteneffizienz der Kompositsolarzellen aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und einer Schicht  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  im Vergleich mit der Absorption einer  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schicht.

Schicht. Auch bei den übrigen Kompositsolarzellen scheint der Farbstoff die Quanteneffizienz lokal stärker zu verringern, was die These unterstützt, dass der Farbstoff in den Kompositen das Licht zwar absorbiert, die Ladungsträgerpaare anschließend aber nicht in das  $\mu\text{c-Si:H}$  injiziert. Allerdings sind vor allem im kurzwelligen Bereich nach wie vor Interferenzen zu beobachten, sodass ein eindeutiger Nachweis auch anhand dieser bearbeiteten Spektren nicht möglich ist.

#### 9.4.2 Vier Schichten $\text{F}_4\text{ZnPc}$

Analog zum Vorgehen bei den PA-PTCDI-Kompositsolarzellen wurde in einer zweiten Probenreihe  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  auf mehrere Schichten verteilt in die Kompositsolarzellen eingebaut, da sich bei den Kompositsolarzellen mit dünnen  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schichten nur eine geringe integrale Abnahme der Quanteneffizienz ergab. Dazu wurden vier Schichten  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  zwischen zwei je 90 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten eingebettet. Die Farbstoffschichten wiederum waren jeweils durch 5 nm dicke  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten getrennt. Die Depositionszeit für die einzelnen PA-PTCDI-Schichten wurde im Bereich von 10 – 20 min variiert. Die Quanteneffizienz-Spektren dieser Solarzellen sind in Abbildung 9.18 gezeigt.





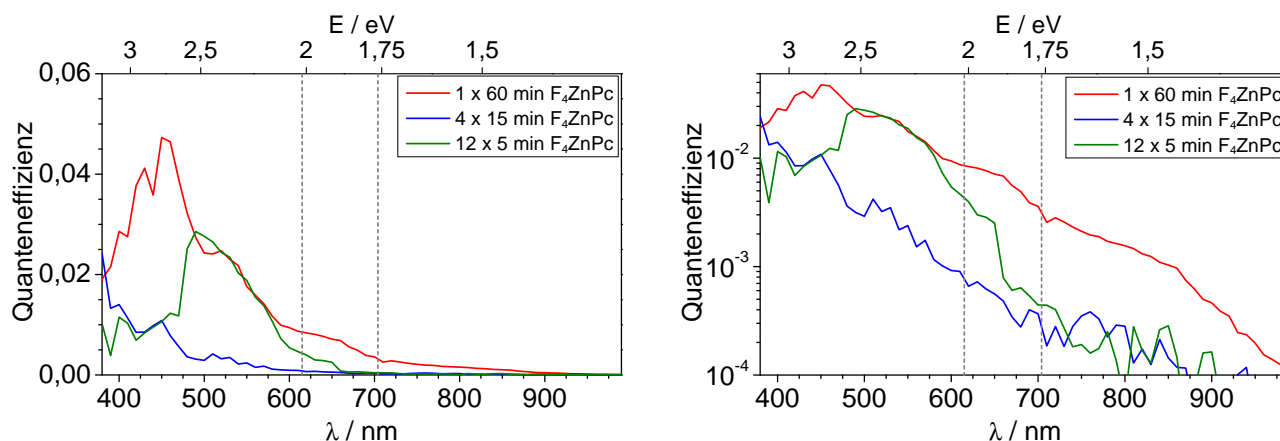
**Abbildung 9.18.:** Quanteneffizienz-Spektren von Kompositsolarzellen aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und vier Schichten  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ . Links sind die Quanteneffizienzen linear aufgetragen, rechts logarithmisch. Die grauen gestrichelten Linien geben wieder die in Kapitel 5.5 ermittelten Absorptionsmaxima von  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  an.

Zunächst kann festgestellt werden, dass die absolute Quanteneffizienz mit maximal 2 % viel niedriger als zuvor in den Kompositsolarzellen mit nur einer Schicht  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  ist. Mit zunehmendem  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Gehalt sinkt die Quanteneffizienz erwartungsgemäß tendenziell weiter ab, wobei der Unterschied von der Solarzelle mit vier 10 min-Schichten zu der Solarzelle mit vier 15 min-Schichten besonders groß ist. Die Interferenzen sind ähnlich wie bei den PA-PTCDI-Mehrschichtsystemen deutlich geringer ausgeprägt als zuvor. Im langwelligen Bereich ist anhand der früh abnehmenden Quanteneffizienz insbesondere bei den Kompositsolarzellen mit höherem Farbstoffgehalt ersichtlich, dass vermehrt amorphes Siliziumwachstum auftritt. Damit zeigt sich, dass der Einbau des  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  in mehreren Schichten ebenfalls nicht die gewünschte Sensibilisierung des  $\mu\text{c-Si:H}$  bewirkt und darüber hinaus das Wachstum des  $\mu\text{c-Si:H}$  behindert wird.

#### 9.4.3 60 min $\text{F}_4\text{ZnPc}$ in unterschiedlich vielen Schichten

Zum Abschluss wurde verglichen, wie stark sich bei nominell gleichem Farbstoffgehalt die Quanteneffizienz ändert, wenn der Farbstoff in unterschiedlich vielen Schichten vorliegt. Dazu wurden aus den vorangegangenen Probenreihen die Solarzelle mit einer 60 min-Schicht  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  und die Solarzelle mit vier 15 min-Schichten  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  verglichen. Zusätzlich wurde eine weitere Solarzelle mit 12  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schichten von jeweils 5 min Beschichtungsdauer hergestellt, die jeweils durch 2 nm Silizium getrennt wurden. Die Quanteneffizienz-Spektren dieser Proben sind in Abbildung 9.19 gezeigt.

Die Quanteneffizienz-Spektren zeigen hier keinen eindeutigen Trend, lediglich die Verringerung der Interferenzen bei den Kompositsolarzellen mit mehreren Farbstoffschichten ist auch bei der Kompositsolarzelle mit 12  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schichten zu sehen. Während die Kompositsolarzelle mit einer  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schicht bei fast allen Wellenlängen die höchste Quanteneffizienz aufweist, liegt die Quanteneffizienz der Kompositsolarzelle mit 12  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schichten tendenziell über derjenigen der Kompositsolarzelle mit 4  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schichten. Da sich die Änderungen alle auf sehr niedrigem absoluten Niveau abspielen, ist eine Interpretation hier jedoch wenig sinnvoll. Bei den Kompositsolarzellen mit mehreren Farbstoffschichten sinkt die Quanteneffizienz bei höheren Wellenlängen deutlich ab, was wieder auf vermehrt amorphes Wachstum des Siliziums schließen lässt. Da sich im Bereich der Absorptionsmaxima des  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  keine Auffälligkeiten in den Quanteneffizienz-Spektren zeigen, kann eine Farbstoffsensibilisierung auch hier wieder nicht nachgewiesen werden.



**Abbildung 9.19.:** Quanteneffizienz-Spektren von Kompositsolarzellen aus  $\mu\text{c-Si:H}$  und 60 min  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  in unterschiedlich vielen Schichten. Links sind die Quanteneffizienzen linear aufgetragen, rechts logarithmisch. Die grauen gestrichelten Linien geben wieder die in Kapitel 5.5 ermittelten Absorptionsmaxima von  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  an.

#### 9.4.4 Zusammenfassung: Kompositsolarzellen mit $\text{F}_4\text{ZnPc}$

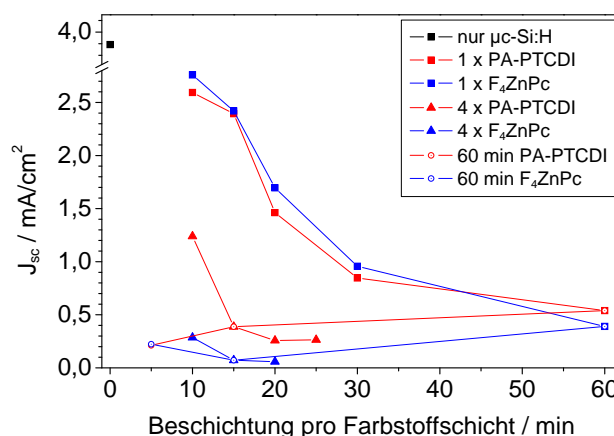
Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass sich  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  genauso wie PA-PTCDI in  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen einbauen lässt, eine Sensibilisierung aber nicht nachgewiesen werden konnte. Einige Spektren legten den Schluss nahe, dass der Farbstoff in den Kompositsolarzellen das Licht zwar absorbiert, die Ladungsträgerpaare anschließend aber nicht in das  $\mu\text{c-Si:H}$  injiziert. Diese Behauptung konnte jedoch nicht verifiziert werden, da zu starke Interferenzen in den Quanteneffizienz-Spektren eine Zuordnung der Effekte erschwerten, obwohl die Interferenzen durch die Berücksichtigung der Reflexion beziehungsweise die Herstellung von Kompositsolarzellen mit mehreren  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ -Schichten verringert werden konnten.

Damit lässt sich ähnlich wie bei den Kompositsolarzellen mit PA-PTCDI konstatieren, dass  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  trotz der nahezu optimalen Bandanpassung an Silizium eventuell ungeeignet für die Farbstoffsensibilisierung von  $\mu\text{c-Si:H}$  ist. Ein Nachweis hierzu wäre für  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  vielleicht einfacher als für PA-PTCDI, da in den Spektren erste Hinweise hierauf zu sehen waren, aber auch hier wäre ein sehr großer Aufwand dafür nötig.  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  ist daher genauso wie PA-PTCDI für die Anwendung zwar nach wie vor potentiell interessant, aufgrund der bis hierher aufgetretenen Interferenzen und der stetigen Abnahme der Quanteneffizienz mit steigendem Farbstoffgehalt ergeben sich jedoch Schwierigkeiten bei der Interpretation der Messungen, sodass eventuell neue Wege gefunden werden müssen, um die Sensibilisierung von  $\mu\text{c-Si:H}$  mit Farbstoffen nachzuweisen. Eine Möglichkeit hierzu wäre beispielsweise die Verwendung aufgerauter Substrate zur Optimierung der Lichtstreuung. Desweiteren könnte die Umsetzung der Kodeposition hilfreich gegenüber der sequentiellen Deposition sein, wenn dabei die Herstellung von  $\mu\text{c-Si:H}$  gelänge.

### 9.5 Vergleich der Kompositsolarzellen

In keiner der präsentierten Messungen aus den beiden vorangegangenen Abschnitten konnte eine Sensibilisierung des  $\mu\text{c-Si:H}$  durch Farbstoffe nachgewiesen werden. Ein Vergleich der Quanteneffizienz-Messungen von den Kompositsolarzellen gibt Aufschluss über einige Tendenzen innerhalb der jeweiligen Probenreihen und Gemeinsamkeiten, welche bei Kompositen beider Farbstoffe auftreten. Um alle Messungen miteinander vergleichen zu können, wurde die unter AM1,5G-Beleuchtung zu erwartende Kurzschlussstromdichte für alle Bauteile mit Gleichung 3.55 berechnet und in Abbildung 9.20 gegen die Beschichtungsdauer pro Farbstoffschicht aufgetragen.



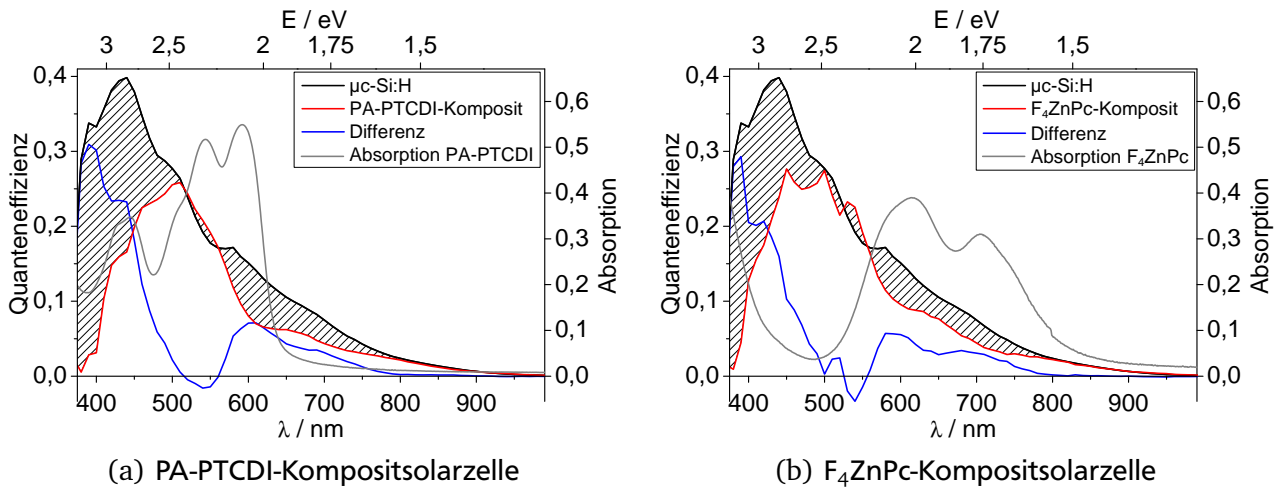


**Abbildung 9.20.:** Kurzschlussstromdichten aller in diesem Kapitel vorgestellten Kompositsolarzellen mit PA-PTCDI (rot) und  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  (blau), berechnet aus den Quanteneffizienz-Messungen. Zusätzlich ist die Kurzschlussstromdichte der Vergleichssolarzelle aus  $\mu\text{c-Si:H}$  angegeben.

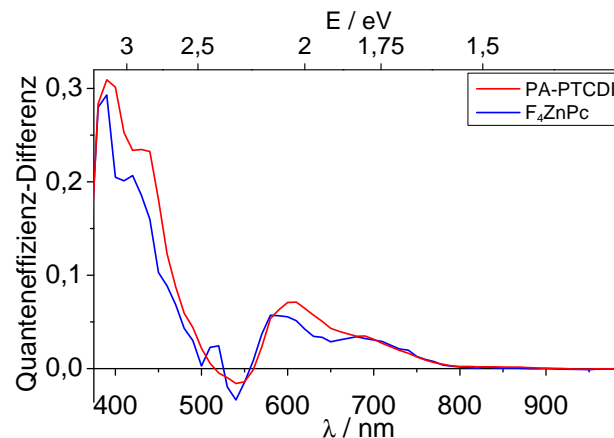
Zunächst lassen sich anhand dieser Grafik die schon zuvor gewonnenen Erkenntnisse noch einmal in anderer Form ablesen: Bei den Kompositsolarzellen mit einer Schicht Farbstoff führt die Abnahme der Quanteneffizienz mit steigender Schichtdicke zwangsweise zu einer Abnahme der Kurzschlussstromdichte. Auffällig dabei ist, dass die absoluten Werte nahezu identisch für die beiden unterschiedlichen Farbstoffe sind. Dies deutet darauf hin, dass die Farbstoffmoleküle die Solarzelle unabhängig von ihrer Struktur und ihren weiteren Eigenschaften stören. Bei den Kompositsolarzellen mit 4 Schichten Farbstoff ist der Trend ähnlich, spielt sich aber auf niedrigerem Niveau ab. Außerdem sind die Einbußen in der Kurzschlussstromdichte durch PA-PTCDI geringer als durch  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ . Ein Grund hierfür könnte darin liegen, dass  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  analog zu den in Kapitel 8 vorgestellten Kompositen kleinere Kristallite als PA-PTCDI ausbildet. Dadurch bleiben nur kleinere zusammenhängende Flächen des Siliziums frei, auf denen sich das kristalline Wachstum des Siliziums anschließend weitgehend ungestört vom Farbstoff fortsetzen kann, während sich bei den PA-PTCDI-Kompositen größere zusammenhängende Fläche eventuell besser als Kristallisationskeime für die nachfolgende  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht eignen. Bei der jeweils letzten Probenreihe mit 60 min Farbstoff in unterschiedlich vielen Schichten schließlich zeigt sich, dass weniger Schichten, die dafür dicker sind, tendenziell zu besseren Ergebnissen führen. Dieses Ergebnis lässt sich jedoch nicht ohne Weiteres auf Kompositsolarzellen mit potentiell nach wie vor möglicher Farbstoffsensibilisierung übertragen, da der Farbstoff dort die Kurzschlussstromdichte prinzipiell verbessern sollte. Die Kompositsolarzellen mit 5 min Farbstoff-Schichten liefern eine nahezu identische Kurzschlussstromdichte, was sich durch den geringen Farbstoffgehalt erklären ließe, da nun eventuell zu wenig Farbstoff vorhanden ist, um größere Agglomerate im  $\mu\text{c-Si:H}$  zu bilden.

Im detaillierteren Vergleich wurden die Quanteneffizienz-Spektren noch einmal weiter bearbeitet. Um eine mögliche Injektion von im Farbstoff photogenerierten Ladungsträgern in das Silizium ausfindig zu machen, wurde die Differenz zwischen den Quanteneffizienz-Spektren der Kompositsolarzellen mit einer 10 min-Schicht Farbstoff und der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Vergleichszelle gebildet. Dies ist in Abbildung 9.21 dargestellt, wobei die schraffiert hervorgehobene Differenz zusätzlich noch einmal als Kurve aufgetragen ist. Auf diese Weise wird in erster Näherung die Störung der Leitfähigkeit durch den Farbstoff aus der Quanteneffizienz herausgerechnet.

Bei der Kompositsolarzelle mit  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  beschreibt die Differenz vor allem oberhalb von 550 nm einen ähnlichen Verlauf wie die Absorption des Farbstoffes. Wie bereits oben besprochen könnte dies bedeuten, dass der Farbstoff das Licht zwar absorbiert, die Ladungsträger jedoch nicht in das umgebende Silizium injiziert. Auf der anderen Seite scheint für die Differenz bei der Kompositsolarzelle mit PA-PTCDI und die Absorption des Farbstoffes keine derartige Gemeinsamkeiten zu bestehen. Bei



**Abbildung 9.21.:** Vergleich der Quanteneffizienz-Spektren der Kompositsolarzellen mit einer 10 nm-Schicht Farbstoff und Differenz zur Quanteneffizienz der  $\mu\text{c-Si:H}$ -Vergleichszelle.



**Abbildung 9.22.:** Vergleich der Differenz der Quanteneffizienz der Kompositsolarzellen zur  $\mu\text{c-Si:H}$ -Vergleichszelle aus Abbildung 9.21.

genauerem Hinsehen fällt zudem auf, dass die spektrale Form der Differenz für beide Farbstoffe sehr ähnlich verläuft. Im direkten Vergleich wird dies offensichtlich, wie in Abbildung 9.22 zu sehen ist. Für die anderen Kompositsolarzellen mit einer Schicht Farbstoff sind die Ergebnisse ähnlich, allerdings zeigt sich hier mit zunehmender Schichtdicke aufgrund der geringer werdenden Quanteneffizienz der Kompositsolarzelle eine zunehmende Glättung und eine größere Annäherung der Differenz an die Quanteneffizienz der Vergleichssolarzelle, sodass hieraus keine weiteren Erkenntnisse gewonnen werden können. Daher wird auf die Darstellung dieser Differenzspektren verzichtet.

Zum Abschluss lässt sich somit konstatieren, dass alle zuvor an den Bauteilen beobachteten Hinweise auf eine vorhandene oder auch nicht vorhandene Ladungsträgerinjektion, insbesondere bei den Kompositsolarzellen mit  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ , nicht auf den Farbstoff zurückgeführt werden können. Die beiden eingehend untersuchten Farbstoffe sind mit großer Wahrscheinlichkeit nicht geeignet für die Farbstoffsensibilisierung von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen. Diese Schlussfolgerung wird gestützt durch den direkten Vergleich der Differenzspektren, die für beide Farbstoffe sehr ähnlich sind, obwohl sich die Absorptionsspektren der Farbstoffe stark voneinander unterscheiden.

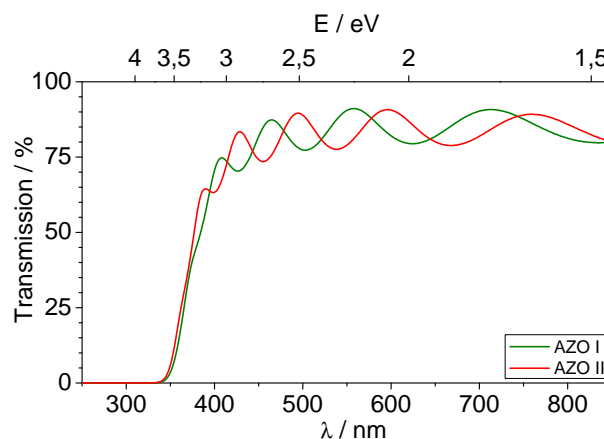
## 9.6 Fehlerbetrachtung

Zum Abschluss dieses Kapitels soll abgeschätzt werden, wie zuverlässig die gezeigten Messungen sind. Zunächst sollen dabei die Proben etwas genauer betrachtet werden, anschließend wird auch die verwendete Messtechnik einbezogen, insbesondere der Quanteneffizienz-Messplatz.

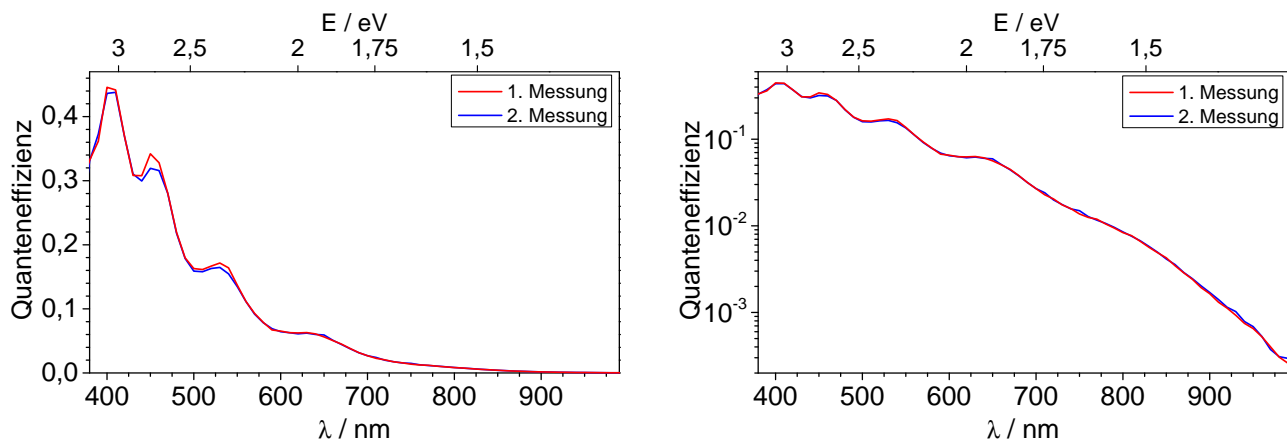
Zusätzlich zu den in den Kapiteln 7.2 und 8.3 aufgeführten Mechanismen (Inhomogenität und eingeschränkte Reproduzierbarkeit der Schichten) kommen für die Bauteile zwei weitere Punkte bei der Probenherstellung hinzu: Erstens stellten sich die verwendeten AZO-Substrate im Laufe der Versuchsdurchführungen als nicht optimal heraus. Nicht nur verursachen sie Interferenzen in den optischen und optoelektronischen Spektren, sie sind auch untereinander nicht vergleichbar, was die Position der Interferenzmaxima und -minima in optischen Spektren anbelangt. Dies ist in Abbildung 9.23 dargestellt, wo zwei AZO-Substrate derselben Charge mit Transmissions-Messungen untersucht wurden. Während oberhalb einer Wellenlänge von 450 nm durchgängig eine Transmission von mehr als 75 % erreicht wird, sind die Schwankungen hier mit ungefähr  $\pm 7\%$  relativ groß. Zusätzlich unterscheiden sich die AZO-Substrate untereinander stark, sodass wie hier bei einer Wellenlänge von 500 nm sogar das Interferenzmaximum der einen Probe mit dem Interferenzminimum der anderen Probe zusammenfallen kann. Dies kann auf eine inhomogene Dicke des TCOs zurückgeführt werden, die sich wie in Kapitel 3.3 erwähnt aus den Extrema der Interferenzen berechnen lässt. Da der Brechungsindex des AZO (= ZnO:Al) nicht bekannt ist, wurde für die Berechnung der Brechungsindex von undotiertem ZnO herangezogen [156]. Damit ergibt sich für die beiden hier gezeigten Proben eine AZO-Schichtdicke im Bereich von 650 – 700 nm. Diese Schwankungsbreite ist ausreichend, um eine nachträgliche Korrektur zu verhindern.

Zweitens rührt eine zusätzliche Unsicherheit aus dem Aufbringen des Rückkontaktes her: Wie in Abbildung 9.2 bei den Proben 1 und 4 zu sehen ist, kann das Sprühsilber unter die Maske kriechen, sodass die effektive Fläche der Solarzelle vergrößert wird. Dies führt prinzipiell zu einer Überschätzung der Kurzschlussstromdichte bei der Berechnung aus den JV-Kennlinien. Um dies zu vermeiden, wurden die JV-Kennlinien nur von solchen Solarzellen gemessen, bei denen der Rückkontakt scharf definiert war. Für die Quanteneffizienz-Messungen spielt dieser Effekt hingegen keine Rolle, da die Solarzellen immer unterstrahlt wurden, sodass die photoaktive Fläche durch die Größe des Lichtflecks gegeben war.

Schließlich stellt die Vermessung der Proben selbst einen Unsicherheitsfaktor dar. Während die JV-, AFM- und Transmissions-Messungen an standardisierten Messplätzen durchgeführt wurden, wurde der Quanteneffizienz-Messplatz eigenständig aufgebaut. Daher sollen hier zwei Untersuchungen



**Abbildung 9.23.:** Transmissionsspektren von zwei AZO-Substraten derselben Charge.



**Abbildung 9.24.:** Wiederholte Quanteneffizienz-Messung der gleichen Zelle. Links sind die Quanteneffizienzen linear aufgetragen, rechts logarithmisch.

vorgestellt werden, die eine hinreichende Genauigkeit und Wiederholbarkeit der Quanteneffizienz-Messungen belegen.

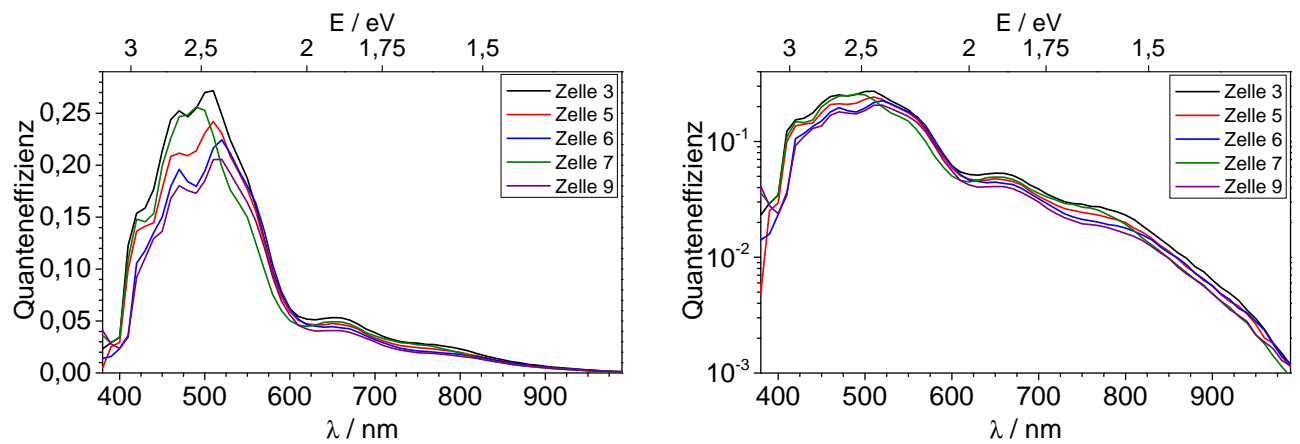
Die wiederholte Messung der gleichen Zelle liefert nicht nur Auskunft darüber, ob sich eine Solarzelle im Laufe der Zeit in ihren Eigenschaften ändert (degradiert), sondern kann bei systematischer Herangehensweise auch Aufschluss über die Einsatzmöglichkeiten und -grenzen eines Messplatzes geben [85]. In einer vereinfachten Analyse wurde die Quanteneffizienz einer 120 nm dicken  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzelle zweimal mit den gleichen Parametern im Abstand von einer Woche gemessen. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 9.24 zu sehen.

Während in der linearen Darstellung geringe Abweichungen bei kleinen Wellenlängen auszumachen sind, sind die Kurven in der logarithmischen Darstellung nahezu deckungsgleich. Dies ist insbesondere bei großen Wellenlängen bemerkenswert, weil die geringe Quanteneffizienz dort für einen vergleichsweise kleinen Strom sorgt und die Messung damit anfälliger für Störungen ist. Die mittlere relative Differenz der beiden Kurven voneinander beträgt über den kompletten Wellenlängenbereich lediglich 2,5% und die mit Gleichung 3.55 berechnete Kurzschlussstromdichten unterscheiden sich um weniger als 2% voneinander, was für eine hinreichend gute Wiederholbarkeit der Messungen spricht.

Außerdem wurde untersucht, wie stark sich die Quanteneffizienzen der einzelnen Kompositsolarzellen auf einer Probe voneinander unterscheiden. Die Untersuchung wurde an der Probe mit einer 10 min-Schicht PA-PTCDI durchgeführt, bei der fünf der neun Zellen vermessen wurden. Die Spektren sind in Abbildung 9.25 aufgetragen.

In der linearen Darstellung wird deutlich, dass sich die absoluten Quanteneffizienzen je nach Wellenlänge absolut um bis zu 8% und bei niedrigen Wellenlängen relativ sogar um einen Faktor 2-3 voneinander unterscheiden können. Die mittlere relative Standardabweichung dieser 5 Messungen fällt mit knapp 13% hingegen vergleichsweise gering aus. In der logarithmischen Darstellung kann dies anhand des weitestgehend parallelen Verlaufs der Kurven nachvollzogen werden. Dennoch sind die Quanteneffizienz-Messungen damit stark von der Wahl der zu vermessenden Zelle abhängig. Um diesen Effekt etwas zu verringern, wurden von jeder in dieser Arbeit vorgestellten Probe mindestens 3 Zellen vermessen und für die Auswertung anschließend ein Spektrum im mittleren Bereich herangezogen (in dieser Kurvenschar beispielsweise Zelle 5).

Schließlich muss noch darauf hingewiesen werden, dass der Quanteneffizienz-Messplatz weder mit Biaslicht noch mit Biasspannung betrieben werden kann. Die Verwendung von Biaslicht ist hilfreich, um die Solarzellen mit Licht zu fluten, sodass sie sich in einem ähnlichen Zustand wie im regulären Betrieb befinden. Mithilfe einer Biasspannung kann die Trennung der photogenerierten Ladungsträgerpaare unterstützt werden. Von Sven Burdorf in Oldenburg durchgeführte Quanteneffizienz-Messungen mit Biasspannung ergaben jedoch bei Komposit-Solarzellen beider Farbstoffe



**Abbildung 9.25.:** Quanteneffizienz verschiedener Zellen auf einer Probe. Links sind die Quanteneffizienzen linear aufgetragen, rechts logarithmisch.

keine Änderung im spektralen Verlauf der Quanteneffizienz, sodass sich hieraus in diesem Fall keine Einschränkung für die Messungen ergab.

---

# Zusammenfassung

Die Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium verfolgt den Ansatz, auf der Basis von bereits etablierten Solarzellentechnologien den Wirkungsgrad der photovoltaischen Energiewandlung zu erhöhen und die Produktionskosten zu senken. Dieses Ziel soll erreicht werden, indem die sehr guten elektronischen Eigenschaften des Siliziums und die hohen Absorptionskoeffizienten organischer Halbleiter in einem Kompositmaterial miteinander verbunden werden.

Mit dieser Arbeit sollte aufbauend auf früheren Untersuchungen [8, 9], bei denen bereits erste Schritte erfolgreich durchgeführt wurden, der Nachweis erbracht werden, dass das Konzept der Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium für photovoltaische Anwendungen prinzipiell umsetzbar ist. Dafür sollten zunächst die Grundbestandteile, organische kleine Moleküle und  $\mu\text{c-Si:H}$ , einzeln optimiert werden, um damit verbesserte Komposite abscheiden zu können. Schließlich sollten mit diesen Kompositen erstmals funktionierende Bauteile hergestellt werden, an denen ein Transfer von photogenerierten Ladungsträgern vom Farbstoff in das Silizium mit optoelektronischen Messungen gezeigt werden sollte.

Zu Beginn wurden die Substrate vorgestellt, auf denen Schichten abgeschieden wurden. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Präparation von Substraten zur Durchführung von Grenzflächenuntersuchungen, bei denen eine hohe Reinheit der Oberflächen erforderlich ist. Hierzu wurde die nasschemische Entfernung des nativen Oxids an der Oberfläche von Si(111)-Wafern und der anschließenden Wasserstoffterminierung untersucht. Die Charakterisierung ergab, dass das Oxid erfolgreich entfernt wurde und nur geringe Verunreinigungen auf der Si(111):H-Oberfläche vorlagen. Mit einem eigens hierfür entwickelten Modell konnte die Bedeckung der Si(111):H-Oberflächen mit verschiedenen Verunreinigungen durch die Auswertung von Photoemissions-Messungen quantifiziert werden. Dabei zeigte sich, dass in Abhängigkeit vom verwendeten Parametersatz nur je ungefähr 15 % der Oberfläche mit Sauerstoff und Kohlenstoff bedeckt waren, was für eine nasschemische *ex situ*-Präparation ein außerordentlich guter Wert ist. Die aus SXPS-Messungen ermittelte energetische Lage des Fermi-niveaus stimmte sehr gut mit der theoretisch aus der Dotierkonzentration berechneten Lage überein. Dies bedeutet, dass die verbleibenden Verunreinigungen kein Fermi-level-Pinning an der Silizium-Oberfläche verursachten und die vorgestellten Si(111):H-Substrate dementsprechend für die Grenzflächenuntersuchungen geeignet waren.

Als Farbstoffe wurden organische kleine Moleküle untersucht. Neben dem Phthalocyanin-Derivat  $\text{F}_4\text{ZnPc}$ , für das bereits zuvor gezeigt worden war, dass seine elektronische Anpassung an Silizium einen Transfer von photogenerierten Ladungen prinzipiell ermöglichen sollte [8], waren dies ausschließlich Perylen-Derivate. In umfangreichen Experimenten wurden die Eigenschaften von  $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ ,  $\text{Cl}_4\text{AllylPTCDI}$ , PA-PTCDI und PP-PTCDI näher betrachtet. Mit Ausnahme von  $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$  waren dies zuvor unbekannte Substanzen, sodass neben den für die Anwendung direkt benötigten elektrochemischen, optischen und morphologischen Ergebnissen auch „technischere“ Parameter wie die Sublimationstemperatur und photoelektronische Eigenschaften ermittelt wurden.

Cyclovoltammetrie-Messungen von  $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$  ließen eine starke Asymmetrie in der elektronischen Anpassung zwischen LUMO bzw. HOMO und Leitungsband bzw. Valenzband des Siliziums erwarten, woraus sich vermutlich eine verringerte Wahrscheinlichkeit des Ladungsträgertransfers ergeben würde. Anhand von Photoemissionsspektren konnte nachgewiesen werden, dass der Farbstoff die Sublimation unter UHV-Bedingungen bei ungefähr 130 °C unbeschadet übersteht.

---

Cl<sub>4</sub>AllylPTCDI zeigte in den Cyclovoltammetrie-Messungen eine ähnlich starke Asymmetrie wie Cl<sub>4</sub>MePTCDI. Da sich dieses Molekül bei der Sublimation zersetzte, wurden keine weiteren Untersuchungen an diesem Molekül vorgenommen.

PA-PTCDI und PP-PTCDI erschienen aufgrund der aus den Cyclovoltammetrie-Messungen folgenden symmetrischen elektronischen Anpassung vielversprechend für die Anwendung als Sensibilisierungsmoleküle in Dünnschichtsilizium. Die Vermessung einer PA-PTCDI-Schicht mit PES und IPES festigte diesen Eindruck. PA-PTCDI sublimiert unter UHV-Bedingungen bei ungefähr 280 °C, PP-PTCDI bei ungefähr 260 °C, was gegenüber der vergleichsweise niedrigen Sublimationstemperatur von Cl<sub>4</sub>MePTCDI vorteilhaft für den Einbau in  $\mu$ c-Si:H ist.

Die optischen Eigenschaften der Perylen-Derivate veränderten sich in dünnen Schichten nur wenig gegenüber Molekülen in Lösung. Außerdem konnte gezeigt werden, dass PA-PTCDI die bereits für Cl<sub>4</sub>MePTCDI in der Literatur beschriebene [124] und auch in dieser Arbeit nachgewiesene Autokristallisation erfährt.

Die Grenzflächenuntersuchungen bestätigten im Wesentlichen die Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen und die daraus erwarteten Konsequenzen. Cl<sub>4</sub>MePTCDI wies eine starke Asymmetrie in der elektronischen Anpassung zum Silizium auf, daher wurden mit diesem Molekül keine weiteren Experimente unternommen. PA-PTCDI und PP-PTCDI hingegen zeigten eine annähernd symmetrische elektronische Anpassung und sollten damit beide prinzipiell zur Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium geeignet sein.

Für PA-PTCDI wurde zusätzlich untersucht, ob bei der Beschichtung der Si(111):H-Oberfläche eine chemische Bindung des Moleküls über die gezielt eingefügte Allylgruppe an das Silizium erreicht wird. Dies konnte auch mit alternativen Substratpräparationen und erhöhter Oberflächenempfindlichkeit der Messungen nicht nachgewiesen werden. Eine chemische Bindung der Allylgruppe an das Silizium kann damit zwar nicht ausgeschlossen werden, sie erscheint jedoch zumindest für die Gasphasenabscheidung unwahrscheinlich. Da PP-PTCDI lediglich hergestellt wurde, um eventuell durch einen direkten Vergleich in den Grenzflächenuntersuchungen diese Bindung nachweisen zu können und ansonsten gegenüber PA-PTCDI keine offensichtlichen Vorteile erbringen würde, wurden keine weiteren Experimente mit PP-PTCDI durchgeführt. Aufgrund der starken Ähnlichkeit der gewonnenen Ergebnisse ist jedoch damit zu rechnen, dass sich PP-PTCDI in Kompositen und Bauteilen ähnlich wie PA-PTCDI verhalten würde.

Die Untersuchung der hergestellten HWCVD-Siliziumschichten ergab, dass sich auch deutlich unterhalb der bisher verwendeten Substrattemperatur von 260 °C [8]  $\mu$ c-Si:H abscheiden lässt. Mit *in situ*-Photoelektronen-Spektroskopie-Messungen konnte gezeigt werden, dass das hergestellte intrinsische  $\mu$ c-Si:H nominell leicht n-dotiert ist, was die Wahl von n-Si(111) für die Grenzflächenuntersuchungen unterstützt. Die elektronische Qualität des  $\mu$ c-Si:H wurde mit  $\mu\tau$ -Messungen bestimmt und ist vergleichbar mit derjenigen, die an anderen Instituten erzielt wird.

Aufgrund der zuvor genannten Ergebnisse wurden sequentiell abgeschiedene Silizium-Farbstoff-Komposite sowohl mit PA-PTCDI als auch mit F<sub>4</sub>ZnPc hergestellt. UV/Vis/NIR-Messungen ergaben, dass die beiden Farbstoffe beim Einbau in  $\mu$ c-Si:H ihre optischen Eigenschaften beibehalten. Aus Raman-Spektren folgte, dass trotz des störenden Einflusses der Farbstoffe mikrokristallines Silizium hergestellt werden kann. Die Moleküle bildeten jedoch nicht geschlossene Lagen aus, wie dies für die sequentielle Deposition erwartet worden war, sondern formierten sich zu Clustern. PA-PTCDI bildete dabei deutlich größere Agglomerate als F<sub>4</sub>ZnPc, was auch mit der bereits oben beschriebenen Autokristallisation bei erhöhten Temperaturen zusammenhängen kann. Die Clusterbildung ist für die Herstellung von Bauteilen verglichen mit dem zuvor angenommenen reinen Lagenwachstum sicherlich vorteilhaft, da sich durchgängige Perkulationspfade zwischen Front- und Rückkontakt im  $\mu$ c-Si:H ergeben können. Mit einer Oberflächenphotospannungs-Messung konnte für ein Silizium-

F<sub>4</sub>ZnPc-Komposit gezeigt werden, dass zumindest die photogenerierten Majoritäten, in diesem Falle die Löcher, vom Farbstoff ins Silizium injiziert werden.

Zum Abschluss dieser Arbeit konnten erstmals funktionierende Bauteile aus Silizium-Farbstoff-Kompositen vorgestellt werden. Dazu wurden zunächst  $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen auf verschiedenen zur Verfügung stehenden TCOs hergestellt und charakterisiert. Vermutlich aufgrund von niedrigen Parallelwiderständen und der fehlenden Möglichkeit, die  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten zu dotieren, zeigten die IV-Kennlinien kein Diodenverhalten. Dennoch ließ sich aus den Messungen schließen, dass von den untersuchten TCOs AZO am besten für die Herstellung von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Bauteilen mit geeignet ist. Aufgrund der erhöhten Rauheit der AZO-Substrate gegenüber den zuvor verwendeten Glas-Substraten musste das  $\mu\text{c-Si:H}$  jedoch mindestens 90 nm Dicke aufweisen, um geschlossene Schichten auszubilden und offensichtliche Kurzschlüsse zwischen Front- und Rückkontakt zu vermeiden.

Es wurden sowohl mit PA-PTCDI als auch mit F<sub>4</sub>ZnPc Komposit-Solarzellen hergestellt. Die Komposite wurden sequentiell hergestellt, bei genauerer Betrachtung der Proben zeigte sich jedoch auch hier, dass sich Farbstoff-Agglomerate ausbildeten, sodass ähnlich wie bei den Kompositen auf Glas nicht von einer Schichtstruktur ausgegangen werden kann. Die Ergebnisse der Quanteneffizienz-Messungen ähnelten sich für die beiden Moleküle sehr stark. Ihre Interpretation wurde durch das Auftreten von Interferenzen in den Spektren erschwert, was durch die Berücksichtigung der Reflexion teilweise kompensiert werden konnte. Generell ließ sich jedoch feststellen, dass die Quanteneffizienz mit steigendem Farbstoffgehalt bei allen Wellenlängen sinkt, wie dies aufgrund der geringeren Beweglichkeiten in den Farbstoffschichten zu erwarten war. Außerdem wurde bei nominell gleichem Farbstoffgehalt die Quanteneffizienz am wenigsten beeinträchtigt, wenn der Farbstoff in nur einem Durchgang abgeschieden wurde. In den Spektren zeigt sich kein eindeutiger Hinweis darauf, dass bei Wellenlängen hoher Farbstoffabsorption eine Sensibilisierung der Solarzellen stattfindet. Sowohl PA-PTCDI als auch F<sub>4</sub>ZnPc scheinen daher unter den gegebenen Randbedingungen nicht geeignet zu sein für die Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsolarzellen aus mikrokristallinem Silizium.

Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit viele neue Erkenntnisse gewonnen. So wurde die Bedeckung von Substraten mit Submonolagen verschiedener Adsorbate mit einem Modell berechnet und bei der Untersuchung von Si(111):H-Oberflächen erfolgreich angewandt. Desweiteren wurden neue Farbstoffe aus der Perylenklasse ausführlich charakterisiert, sowohl in Lösung und in dünnen Schichten als auch in ihrer Grenzfläche zu Silizium. Außerdem konnte an der HWCVD-Anlage  $\mu\text{c-Si:H}$  bei niedrigeren Substrattemperaturen abgeschieden werden als bisher. Mit der Herstellung von Silizium-Farbstoff-Kompositen konnte für F<sub>4</sub>ZnPc ein direkter Nachweis erbracht werden, dass eine Injektion von photogenerierten Löchern vom HOMO-Zustand in das Valenzband von  $\mu\text{c-Si:H}$  stattfindet. Schließlich wurden erstmals funktionierende Bauteile aus Silizium-Farbstoff-Kompositen hergestellt, bei denen der Nachweis der Sensibilisierung jedoch nicht gelang.

Abgesehen von zusätzlichen Grundlagenuntersuchungen könnten weiterführende Experimente direkt bei den Bauteilen an den folgenden vier Punkten ansetzen:

1. Durch eine geeignete Behandlung der AZO-Substrate könnte die Lichtstreuung in die photovoltaisch aktiven Schichten hinein verbessert werden, sodass die auftretenden Interferenzen in den Quanteneffizienz-Spektren minimiert würden und somit eine Diskriminierung eines Sensibilisierungseffektes erleichtert würde.
2. Durch den Nachweis einer chemischen Anbindung der Farbstoffmoleküle an die  $\mu\text{c-Si:H}$ -Matrix könnte die Wahrscheinlichkeit eines Ladungsträgertransfers deutlich erhöht werden, analog zur kovalenten Bindung zwischen Farbstoff und TiO<sub>2</sub> in der Grätzel-Zelle [157].
3. Durch die feinere Verteilung der Farbstoffmoleküle in einer  $\mu\text{c-Si:H}$ -Matrix könnte die Grenzfläche deutlich vergrößert werden, sodass die Wahrscheinlichkeit für eine Injektion steigen würde.



---

Gleichzeitig könnte dadurch die Leitfähigkeit des Systems erhöht werden. Dies könnte beispielsweise durch Kodeposition von Farbstoff und  $\mu\text{c-Si:H}$  erreicht werden.

4. Durch die Herstellung von pin-Stukturen könnte der Gradient im internen elektrochemischen Potential erhöht werden, was für die photogenerierten Exzitonen eventuell zu einer stärkeren Triebkraft für die Trennung der Ladungsträger und deren Injektion führen könnte.

Da für  $\text{F}_4\text{ZnPc}$  bereits die Injektion von photogenerierten Löchern in  $\mu\text{c-Si:H}$  nachgewiesen werden konnte, wären zukünftige Untersuchungen mit diesem Farbstoff am aussichtsreichsten, jedoch könnten auch weitere, neue Farbstoffe in die Untersuchungen einbezogen werden.



---

# Anhang

---

---

# A Theoretische Analysen der Projektpartner

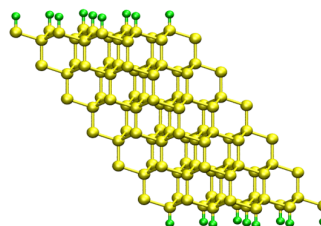
In diesem Kapitel werden die theoretischen Berechnungen vorgestellt, die von den Projektpartnern in Erlangen zu Silizium sowie den in dieser Arbeit vorgestellten Molekülen und Grenzflächen mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt wurden. Dabei kamen sowohl die etwas einfachere B3LYP-Methode als auch das aufwändigere Hybrid-Funktional HSE06 zum Einsatz. Genauere Informationen zu den verwendeten Rechenmethoden und detailliertere Ergebnisse können einer gemeinsam veröffentlichten Abhandlung entnommen werden [123], auf der auch die Ergebnisse in diesem Anhang im Wesentlichen beruhen. Energien werden in diesem Abschnitt auf das Vakuumniveau und nicht wie in der übrigen Arbeit auf die Fermienergie bezogen.

---

## A.1 Silizium

Das im Experiment verwendete Si(111):H wurde durch sechs Lagen Silizium in (111)-Orientierung mit insgesamt 108 Atomen simuliert, deren dangling bonds an der Ober- und Unterseite mit Wasserstoff terminiert wurden, wie dies in Abbildung A.1 gezeigt ist. Die mit DFT (HSE06) berechnete Elektronenaffinität beträgt in diesem Modell 3,79 eV, das Ionisationspotential 4,95 eV und dementsprechend die Größe der Bandlücke 1,16 eV. Die Werte stimmen hinreichend genau mit Literaturwerten von Silizium [10] überein, um mit diesem Modell Grenzflächen simulieren zu können.

**Abbildung A.1:** Dreidimensionales Modell der Si(111):H-Oberfläche, bestehend aus 108 Siliziumatomen (gelb) in sechs Lagen, wobei die Unter- und Oberseite mit Wasserstoff (grün) terminiert ist.

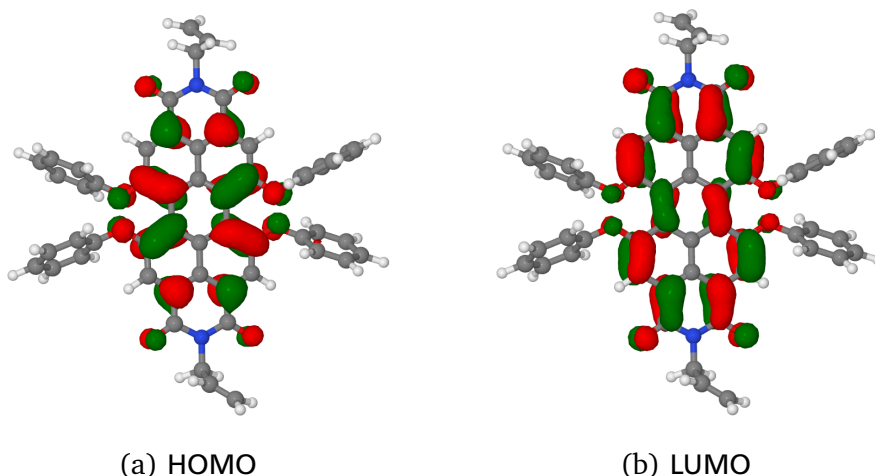


---

## A.2 PA-PTCDI

Da PA-PTCDI aufgrund der in Kapitel 6 vorgestellten Grenzflächenexperimente der geeignetste Kandidat der neuen Moleküle für die Sensibilisierung von  $\mu$ c-Si:H war, wurde dieses Molekül näher theoretisch untersucht. Zunächst wurde die Struktur des Moleküls mit B3LYP optimiert. Dabei stellte sich heraus, dass das Molekül abweichend von der Strukturformel in Abbildung 5.11 nicht planar ist: Die Phenoxygruppen beeinflussen sich gegenseitig so, dass sie aus der Ebene herausklappen. Außerdem ist das Molekül um die Längsachse des PTCDI-Kerns um  $32^\circ$  verdreht. Diese Torsion war bereits vor der Synthese erwartet worden und beabsichtigt, da sie dabei helfen sollte, dass die Moleküle in einer Siliziummatrix keine größeren Agglomerate bilden.

Die Berechnung der energetischen Lagen von HOMO- und LUMO-Position des isolierten Moleküls wurde mit verschiedenen Methoden durchgeführt. Nach Berechnung mit B3LYP befinden sich der HOMO-Zustand 5,56 eV und der LUMO-Zustand 3,23 eV unterhalb des Vakuumniveaus. In Abbildung A.2 sind die Orbitale grafisch dargestellt. Hieraus geht deutlich hervor, dass HOMO und LUMO auf dem PTCDI-Kern lokalisiert sind. Mit der aufwändigeren HSE06-Rechnung ändert sich die Lage des HOMO-Zustandes zu 5,40 eV und die des LUMO-Zustandes zu 3,49 eV, die Energielücke ist dementsprechend kleiner. Um die Rechnungen mit den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 5.3



**Abbildung A.2.:** Molekulare Orbitale (Kohn-Sham) von PA-PTCDI, berechnet mit B3LYP. Grüne und rote Flächen geben hier die unterschiedlichen Vorzeichen der Grundzustands-Wellenfunktion wieder. HOMO und LUMO sind für PA-PTCDI auf dem PTCDI-Kern lokalisiert.

vergleichen zu können, wurde zusätzlich mit zeitabhängiger DFT das Maximum der  $S_1$ -Absorption berechnet. Dieses liegt für B3LYP mit einem Charakter<sup>1</sup> von 71 % bei 2,13 eV und für HSE06 mit einem Charakter von 70 % bei 2,15 eV. Damit wird der experimentell in Dichlormethan gemessene Wert von 2,16 eV sehr gut bestätigt.

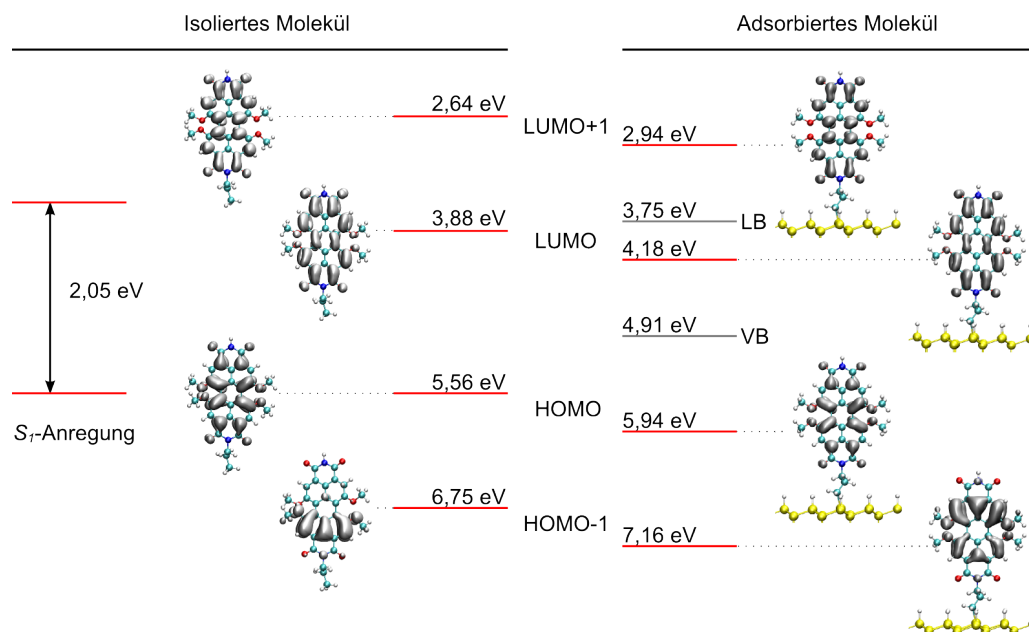
### A.3 Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI

Für die Untersuchung der Grenzfläche Si(111):H / PA-PTCDI wurde das PA-PTCDI-Molekül etwas vereinfacht, um den Rechenaufwand zu verringern: Die vier Phenoxygruppen ( $-\text{OC}_6\text{H}_5$ ) an den Bucht-Positionen wurden durch Methoxygruppen ( $-\text{OCH}_3$ ) substituiert und die obere Allylgruppe ( $-\text{C}_3\text{H}_5$ ) wurde durch eine Methylgruppe ( $-\text{CH}_3$ ) ersetzt. Da sich HOMO und LUMO nach den obigen Rechnungen nicht auf diesen Gruppen befinden, ändert sich das Maximum der  $S_1$ -Absorption nach Berechnung mit zeitabhängiger DFT nur leicht auf 2,08 eV (B3LYP) bzw. 2,05 eV (HSE06). Dieser Wert kann daher dazu verwendet werden, die allgemein nur schlecht mit DFT berechenbare Lage des angeregten Zustandes zu bestimmen. Allerdings verschieben sich die absoluten Positionen von HOMO und LUMO aufgrund des starken Einflusses der Gruppen an den Bucht-Positionen, wie beispielsweise anhand des Vergleiches der Cyclovoltammetrie-Messungen von  $\text{Cl}_4\text{AllylPTCDI}$  und PA-PTCDI in Kapitel 5 nachgewiesen werden konnte. Der HOMO-Zustand liegt einer B3LYP-Rechnung zufolge tiefer als bei PA-PTCDI bei einer Energie von 5,56 eV, während der LUMO-Zustand eine noch größere Absenkung auf 3,88 eV erfährt.

Zusätzlich wurde für die Simulation der Grenzfläche angenommen, dass das Molekül über die Allylgruppe an die Siliziumoberfläche chemisch anbindet, weil eine korrekte theoretische Beschreibung der van der Waals-Wechselwirkung in der DFT noch nicht existiert. Die untere Lage der Siliziumatome wurde für die Berechnungen eingefroren, um die Volumeneigenschaften des Siliziums zu simulieren.

Das mit HSE06 berechnete Banddiagramm der Grenzfläche ist in Abbildung A.3 zusammen mit den jeweiligen Berechnungen der Orbitale zu sehen. Zusätzlich ist das Diagramm für das isolierte Molekül dargestellt. Anhand der grafischen Darstellung der Molekülorbitale ist ersichtlich, dass die Zustände durch die Chemisorption ihre Gestalt größtenteils beibehalten, lediglich im HOMO–1 wird die starke Asymmetrie des isolierten Moleküls durch die Anbindung an das Silizium aufgebrochen. Im Silizium

<sup>1</sup> Der Charakter gibt an, welchen Anteil der betrachtete Übergang an allen möglichen Übergängen aus dem betrachteten Grundzustand hat.



**Abbildung A.3.:** Theoretische Berechnung (HSE06) der Orbitale in der Nähe der Energielücke sowohl für das isolierte Molekül als auch für das chemisorbierte Molekül auf einer Si(111):H-Oberfläche. Zusätzlich zu den Molekülorbitalen (rot) sind Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum des Silizium (grau) eingezeichnet. Links ist die  $S_1$ -Anregung für das isolierte Molekül abgebildet.

ergibt sich durch die Adsorption des Moleküls gegenüber dem oben berechneten Si(111):H eine kleine Verschiebung von Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum um 0,04 eV in Richtung des Vakuumniveaus. Gleichzeitig verschieben sich die besetzten Molekülorbitale um ungefähr 0,4 eV in die entgegengesetzte Richtung. Dies deutet auf eine schwache Wechselwirkung der optisch aktiven Zustände mit dem Siliziumsubstrat hin, obwohl die beiden Materialien über eine kovalente Bindung aneinander gekoppelt sind. Für eine Physisorption, bei der die Wechselwirkung noch geringer ausfällt, wird daher eine noch kleinere Verschiebung der Zustände im Vergleich zum isolierten Molekül erwartet.

Als wesentliches Ergebnis der theoretischen Betrachtung sticht heraus, dass die Diskontinuität zwischen HOMO des Moleküls und Valenzbandmaximum des Siliziums mit 1,03 eV sehr gut zum experimentell in Kapitel 6.2 ermittelten Wert von 1,07 eV passt. Diese Diskontinuität sollte die wesentliche Triebkraft für eine Injektion von photoinduzierten Löchern vom Farbstoff ins Silizium sein. Gleiches gilt prinzipiell für den LUMO-Zustand, da sich dessen Position aber mit DFT bei weitem nicht so akkurat berechnen lässt, liegt er bei einer Energie von 4,18 eV deutlich in der Bandlücke des Siliziums. Wird hingegen die HSE06-Lücke des isolierten Moleküls verwendet, um ausgehend von der HOMO-Position die energetische Lage des LUMO-Zustandes zu bestimmen, so verändert sich die Lage des LUMO-Zustandes zu 3,89 eV und liegt damit schon sehr viel näher an der Leitungsbandunterkante des Siliziums.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die theoretische Berechnung der Grenzfläche die experimentell nachgewiesene Verschiebung der Molekülorbitale sowohl in ihrer Richtung als auch in ihrer Größenordnung korrekt abbildet, wenn berücksichtigt wird, dass eine Physisorption im Farbstoff weniger Einfluss haben würde als die hier betrachtete Chemisorption. Die Diskontinuität zwischen Valenzbandmaximum des Siliziums und HOMO des modifizierten Moleküls liegt ebenfalls in der Nähe des experimentell gefundenen Wertes, allerdings sind die absoluten Positionen hier mit großer Vorsicht zu interpretieren, da sich durch die Substitutionen am Molekül schon dessen isoliert betrachteten Orbitalpositionen verändert haben und zusätzlich eine korrekte Beschreibung von unbesetzten Zuständen mit DFT immer noch nicht zuverlässig funktioniert.

---

# Abkürzungsverzeichnis

A	Absorption
AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope)
AM1,5G	Air Mass 1,5 Global
a-Si:H	amorphes hydriertes Silizium
AZO	Aluminium-dotiertes Zinkoxid (Aluminium doped Zinc Oxide)
BESSY II	Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung II
Cl <sub>4</sub> AllylPTCDI	N,N'-diallyl-1,6,7,12-tetrachloroperylene-tetracarboxylic acid diimide
Cl <sub>4</sub> MePTCDI	N,N'-dimethyl-1,6,7,12-tetrachloroperylene-tetracarboxylic acid diimide
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition)
DAISY-MAT	Darmstädter Integriertes System für Materialforschung
F <sub>4</sub> ZnPc	Zinc 3,10,17,24-tetrafluoro-phthalocyanine
FTO	Fluor-dotiertes Zinnoxid (Fluorine doped Tin Oxide)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
HWCVD	Hot Wire CVD
IPES	Inverse PES
ITO	Zinndotiertes Indiumoxid (Indium Tin Oxide)
LB	Leitungsbandminimum
LEED	Niederenergetischen Elektronenbeugung (Low Energy Electron Diffraction)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
μc-Si:H	mikrokristallines hydriertes Silizium
PA-PTCDI	N,N'-diallyl-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid diimide
p-a-SiC:H	p-dotiertes amorphes hydriertes Siliziumkarbid
PES	Photoelektronen-Spektroskopie
PP-PTCDI	N,N'-dipropyl-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid diimide
PTCDA	perylene-tetracarboxylic acid dianhydride
PTCDI	perylene-tetracarboxylic acid diimide
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapor Deposition)
QE	Quanteneffizienz
R	Reflexion
SoLiAS	Solid Liquid Analysis System
SXPS	Synchrotron-XPS
T	Transmission
TCO	Transparentes leitfähiges Oxid (Transparent Conducting Oxide)
TGM-7	Toroidal Grating Monochromator 7 (niederenergetisches Strahlrohr bei BESSY II)
U49/2-PGM2	Undulator 49/2 Plane Grating Monochromator 2 (hochenergetisches Strahlrohr bei BESSY II)
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-PES
VB	Valenzbandmaximum
XPS	Röntgen-PES (X-Ray PES)

# Literaturverzeichnis

- [1] D. Böhme und W. Dürrschmidt, Erneuerbare Energien 2011 - Daten des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit auf der Grundlage der Angaben der Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik (AGEE-Stat), Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 08.03.2012.
- [2] Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG), 21.07.2004, zuletzt geändert am 07.11.2006; aufgehoben am 25.10.2008.
- [3] Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG), 25.10.2008, zuletzt geändert am 22.12.2011.
- [4] BP Statistical Review of World Energy, June 2011.
- [5] H. Wirth, Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland, Fraunhofer ISE, 02.03.2012.
- [6] W. Shockley und H. J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*, J. Appl. Phys. 32 (1961), 510 – 519.
- [7] Best Research-Cell Efficiencies, NREL, 2012.
- [8] U. Weiler, *Silizium-Farbstoff-Hybridsysteme für die Photovoltaik - Präparation und Eigenschaften*, Dissertation, TU Darmstadt (2005).
- [9] M. Monnoyer, *Silizium-Farbstoff-Hybridsysteme für die Photovoltaik - Abscheidung auf p+-dotierten Siliziumfilmen*, Diplomarbeit, TU Darmstadt (2006).
- [10] S. M. Sze und K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2006.
- [11] D. M. Chapin, C. S. Fuller und G. L. Pearson, *A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*, J. Appl. Phys. 25 (1954), 676 – 677.
- [12] R. Bergmann, *Crystalline Si thin-film solar cells: a review*, Appl. Phys. A 69 (1999), 187 – 194.
- [13] W. Krühler, *Solarzellen - Physikalische Grundlagen und Anwendungen in der Photovoltaik*, Kapitel Dünnschicht-Solarzellen aus amorphen Halbleitern, 109 – 118, Vieweg Verlag, 1993.
- [14] R. E. Schropp, *Present status of micro- and polycrystalline silicon solar cells made by hot-wire chemical vapor deposition*, Thin Solid Films 451 - 452 (2004), 455 – 465.
- [15] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Mück, B. Rech und H. Wagner, *Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics*, Sol. Energ. Mater. 62 (2000), 97 – 108.
- [16] J. Kocka, A. Fejfar, H. Stuchlíková, J. Stuchlík, P. Fojtík, T. Mates, B. Rezek, K. Lutero-vá, V. Svrcek und I. Pelant, *Basic features of transport in microcrystalline silicon*, Sol. Energ. Mater. 78 (2003), 493 – 512.
- [17] J. C. Lee, K. H. Kang, S. K. Kim, K. H. Yoon, J. Song und I. J. Park, *The influence of filament temperature on crystallographic properties of poly-Si films prepared by the hot-wire CVD method*, Thin Solid Films 395 (2001), 188 – 193.
- [18] P. A. T. T. van Veenendaal, C. M. H. van der Werf, J. K. Rath und R. E. I. Schropp, *Influence of grain environment on open circuit voltage of hot-wire chemical vapour deposited Si:H solar cells*, J. Non-Cryst. Solids 299 - 302 (2002), 1184 – 1188.
- [19] C. H. M. van der Werf, P. A. T. T. van Veenendaal, M. K. van Veen, A. J. Hardeman, M. Y. S. Rusche, J. K. Rath und R. E. I. Schropp, *The influence of the filament temperature on the structure of hot-wire deposited silicon*, Thin Solid Films 430 (2003), 46 – 49.
- [20] W. Spear und P. L. Comber, *Substitutional doping of amorphous silicon*, Solid State Commun. 17 (1975), 1193 – 1196.
- [21] J. Moser, *Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch optische Sensibilisierung*, Monatsh. Chem. 8 (1887), 373.



- [22] B. O'Regan und M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*, Nature 353 (1991), 737 – 740.
- [23] T. Mayer, U. Weiler, C. Kelting, D. Schlettwein, S. Makarov, D. Wöhrle, O. Abdallah, M. Kunst und W. Jaegermann, *Silicon-organic pigment material hybrids for photovoltaic application*, Sol. Energ. Mater. 91 (2007), 1873 – 1886.
- [24] T. Mayer, U. Weiler, E. Mankel, W. Jaegermann, C. Kelting, D. Schlettwein, N. Baziakina und D. Wöhrle, *Organic-inorganic hybrid composites for photovoltaics: Organic guest molecules embedded in [mu]c-Si and ZnSe host matrices*, Renew. Energ. 33 (2008), 262 – 266.
- [25] D. L. Staebler und C. R. Wronski, *Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si*, Appl. Phys. Lett. 31 (1977), 292 – 294.
- [26] D. L. Staebler und C. R. Wronski, *Optically induced conductivity changes in discharge-produced hydrogenated amorphous silicon*, J. Appl. Phys. 51 (1980), 3262 – 3268.
- [27] M. Vanecek, A. Poruba, Z. Remes, N. Beck und M. Nesládek, *Optical properties of microcrystalline materials*, J. Non-Cryst. Solids 227-230 (1998), 967 – 972.
- [28] A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz und J. Bailat, *Thin-film silicon solar cell technology*, Prog. Photovoltaics 12 (2004), 113 – 142.
- [29] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks und K. Raghavachari, *Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface*, Appl. Phys. Lett. 56 (1990), 656 – 658.
- [30] G. S. Higashi, R. S. Becker, Y. J. Chabal und A. J. Becker, *Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of NH<sub>4</sub>F versus HF*, Appl. Phys. Lett. 58 (1991), 1656 – 1658.
- [31] E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter und T. B. Bright, *Unusually Low Surface-Recombination Velocity on Silicon and Germanium Surfaces*, Phys. Rev. Lett. 57 (1986), 249 – 252.
- [32] D. R. Zahn, G. N. Gavrilu und M. Gorgoi, *The transport gap of organic semiconductors studied using the combination of direct and inverse photoemission*, Chem. Phys. 325 (2006), 99 – 112.
- [33] T.-A. Miura, M. Niwano, D. Shoji und N. Miyamoto, *Initial stages of oxidation of hydrogen-terminated Si surface stored in air*, Appl. Surf. Sci. 100-101 (1996), 454 – 459.
- [34] P. Dumas, Y. J. Chabal, R. Gunther, A. T. Ibrahim und Y. Petroff, *Vibrational characterization and electronic properties of long range-ordered, ideally hydrogen-terminated Si(111)*, Prog. Surf. Sci. 48 (1995), 313 – 324.
- [35] P. Allongue, V. Kieling und H. Gerischer, *Etching mechanism and atomic structure of H-Si(111) surfaces prepared in NH<sub>4</sub>F*, Electrochim. Acta 40 (1995), 1353 – 1360.
- [36] P. de Mierry, D. Ballutaud, M. Aucouturier und A. Etcheberry, *Effect of Surface Preparations on Electrical and Chemical Surface Properties of P-Type Silicon*, J. Electrochem. Soc. 137 (1990), 2966 – 2973.
- [37] M. Lublow und H. Lewerenz, *Combined AFM and Brewster-angle analysis of gradually etched ultrathin SiO<sub>2</sub> - Comparison with SRPES results*, Surf. Sci. 601 (2007), 1693 – 1700.
- [38] R. L. Cicero, M. R. Linford und C. E. D. Chidsey, *Photoreactivity of Unsaturated Compounds with Hydrogen-Terminated Silicon(111)*, Langmuir 16 (2000), 5688 – 5695.
- [39] A. H. Mahan, *Hot wire chemical vapor deposition of Si containing materials for solar cells*, Sol. Energ. Mater. 78 (2003), 299 – 327.
- [40] A. Gallagher, *Some physics and chemistry of hot-wire deposition*, Thin Solid Films 395 (2001), 25 – 28.
- [41] S. Tange, K. Inoue, K. Tonokura und M. Koshi, *Catalytic decomposition of SiH<sub>4</sub> on a hot filament*, Thin Solid Films 395 (2001), 42 – 46.
- [42] P. A. T. T. van Veenendaal und R. E. I. Schropp, *Processes in silicon deposition by hot-wire chemical vapor deposition*, Curr. Opin. Solid St. M. 6 (2002), 465 – 470.

- [43] J. Rath, M. de Jong und R. Schropp, *Low temperature ( $< 100^\circ\text{C}$ ) fabrication of thin film silicon solar cells by HWCVD*, Thin Solid Films 516 (2008), 751 – 754.
- [44] N. Honda, A. Masuda und H. Matsumura, *Transport mechanism of deposition precursors in catalytic chemical vapor deposition studied using a reactor tube*, J. Non-Cryst. Solids 266-269 (2000), 100 – 104.
- [45] E. Mankel, *Elektronische Eigenschaften von Heterosystemen organischer und anorganischer Halbleiter: Präparation, Modifikation und Charakterisierung von Grenzflächen und Kompositen*, Dissertation, TU Darmstadt (2011).
- [46] M. P. Seah und W. A. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, Surf. Interface Anal. 1 (1979), 2 – 11.
- [47] J. A. R. Samson, *Line Broadening in Photoelectron Spectroscopy*, Rev. Sci. Instrum. 40 (1969), 1174 – 1177.
- [48] J. C. Steichen und J. L. Franklin, *Discharge Emission Identification by Photoelectron Spectroscopy*, Appl. Opt. 12 (1973), 1971 – 1975.
- [49] I. Olefjord, *Surface Characterization: A User's Sourcebook*, Kapitel 18: Photoelectron Spectroscopy, 291 – 319, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1997.
- [50] D. Ensling, A. Thißen, Y. Gassenbauer, A. Klein und W. Jaegermann, *In-Situ Preparation and Analysis of Functional Oxides*, Adv. Eng. Mater. 7 (2005), 945 – 949.
- [51] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, *Handbook of XPS*, Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, 1995.
- [52] T. Mayer, M. Lebedev, R. Hunger und W. Jaegermann, *Elementary processes at semiconductor/electrolyte interfaces: perspectives and limits of electron spectroscopy*, Appl. Surf. Sci. 252 (2005), 31 – 42.
- [53] M. P. Seah, *Summary of ISO/TC 201 Standard: VII ISO 15472 : 2001 - surface chemical analysis - x-ray photoelectron spectrometers - calibration of energy scales*, Surf. Interface Anal. 31 (2001), 721 – 723.
- [54] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Phys. Rev. B 5 (1972), 4709 – 4714.
- [55] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50 - 2000 eV range*, Surf. Interface Anal. 21 (1994), 165 – 176.
- [56] C. Powell und A. Jablonski, *NIST electron inelastic-mean-free-path database. Version 1.1*.
- [57] P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest und M. E. Thompson, *Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors*, Org. Electron. 10 (2009), 515 – 520.
- [58] J. J. Yeh und I. Lindau, *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$* , Atom. Data Nucl. Data 32 (1985), 1 – 155.
- [59] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. 56 (1986), 930 – 933.
- [60] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero und A. M. Baro, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007), 013705.
- [61] P. Bouchut und A. Chenevas-Paule, *Influence de l'hydrogene sur les propriétés optiques du silicium amorphe*, J. Phys. Colloques 42 (1981), C1-439 – C1-451.
- [62] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
- [63] M. Ledinský, A. Vetushka, J. Stuchlík, T. Mates, A. Fejfar, J. Kocka und J. Štěpánek, *Crystallinity of the mixed phase silicon thin films by Raman spectroscopy*, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008), 2253 – 2257.
- [64] A. Achiq, R. Rizk, F. Gourbilleau, R. Madelon, B. Garrido, A. Perez-Rodriguez und J. R. Morante, *Effects of prior hydrogenation on the structure and properties of thermally nanocrystallized silicon layers*, J. Appl. Phys. 83 (1998), 5797 – 5803.
- [65] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee und K. Tanaka, *Critical volume*

- fraction of crystallinity for conductivity percolation in phosphorus-doped Si:F:H alloys*, Appl. Phys. Lett. 40 (1982), 534 – 535.
- [66] E. Bustarret, M. A. Hachicha und M. Brunel, *Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. 52 (1988), 1675 – 1677.
- [67] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius und F. Finger, *Structure and growth of hydrogenated microcrystalline silicon: Investigation by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies*, Philos. Mag. A 75 (1997), 31 – 47.
- [68] L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger und H. Wagner, *Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth*, Philos. Mag. A 77 (1998), 1447 – 1460.
- [69] O. Vetterl, A. Groß, T. Jana, S. Ray, A. Lambert, R. Carius und F. Finger, *Changes in electric and optical properties of intrinsic microcrystalline silicon upon variation of the structural composition*, J. Non-Cryst. Solids 299-302 (2002), 772 – 777.
- [70] S. Klein, F. Finger, R. Carius, T. Dylla, B. Rech, M. Grimm, L. Houben und M. Stutzmann, *Intrinsic microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapour deposition for thin film solar cells*, Thin Solid Films 430 (2003), 202 – 207.
- [71] Y. Huang, T. Chen, A. Gordijn, A. Dasgupta, F. Finger und R. Carius, *Preparation of microcrystalline silicon solar cells on microcrystalline silicon carbide window layers grown with HWCVD at low temperature*, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008), 2430 – 2434.
- [72] C. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, H. Donker, A. M. H. N. Petit, W. M. M. Kessels und M. C. M. van de Sanden, *Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra*, J. Appl. Phys. 94 (2003), 3582 – 3588.
- [73] Z. Hu, X. Liao, H. Diao, Y. Cai, S. Zhang, E. Fortunato und R. Martins, *Hydrogenated p-type nanocrystalline silicon in amorphous silicon solar cells*, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006), 1900 – 1903.
- [74] C. Droz, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, L. Feitknecht, J. Meier und A. Shah, *Relationship between Raman crystallinity and open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells*, Sol. Energ. Mater. 81 (2004), 61 – 71.
- [75] M. D. Morris, W. F. Finney, R. M. Rajachar und D. H. Kohn, *Bone tissue ultrastructural response to elastic deformation probed by Raman spectroscopy*, Faraday Discuss. 126 (2004), 159 – 168.
- [76] A. Molckovsky, L.-M. W. K. Song, M. G. Shim, N. E. Marcon und B. C. Wilson, *Diagnostic potential of near-infrared Raman spectroscopy in the colon: Differentiating adenomatous from hyperplastic polyps*, Gastrointest. Endosc. 57 (2003), 396 – 402.
- [77] F. Rull, A. C. Prieto, J. M. Casado, F. Sobron und H. G. M. Edwards, *Estimation of crystallinity in polyethylene by Raman spectroscopy*, J. Raman Spectrosc. 24 (1993), 545 – 550.
- [78] E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, J. Meier, X. Niquille, U. Kroll und A. Shah, *Influence of the substrate's surface morphology and chemical nature on the nucleation and growth of microcrystalline silicon*, Thin Solid Films 485 (2005), 77 – 81.
- [79] M. Brinza, C. H. M. van der Werf, J. K. Rath und R. E. I. Schropp, *Optoelectronic properties of hot-wire silicon layers deposited at 100 °C*, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008), 2248 – 2252.
- [80] D. Han, J. D. Lorentzen, J. Weinberg-Wolf, L. E. McNeil und Q. Wang, *Raman study of thin films of amorphous-to-microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. 94 (2003), 2930 – 2936.
- [81] IEC, EN 60904-3 : 1993 - Photovoltaische Einrichtungen - Teil 3: Messgrundsätze für terrestrische photovoltaische (PV) Einrichtungen mit Angaben über die spektrale Strahlungsverteilung (1993).
- [82] IEC, 60904-9 Edition 2.0 - Photovoltaic Devices - Part 9: Solar Simulator performance requirements (2007).
- [83] IEC, EN 60904-1 : 2006 - Photovoltaische Einrichtungen - Teil 1: Messen der photovoltaischen Strom-/Spannungskennlinien (2006).

- [84] IEC, EN 60904-8 : 1998 - Photovoltaische Einrichtungen - Teil 8: Messung der spektralen Empfindlichkeit einer photovoltaischen (PV) Einrichtung (1998).
- [85] A. Decker, *Quanteneffizienzmessungen an Dünnschichtsolarzellen aus amorphem Silizium*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2008).
- [86] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik*, Springer Verlag, 2009.
- [87] P. Andrews, I. Collins und J. Inglesfield, *Unoccupied Electronic States*, Kapitel 8: Inverse Photoemission and How It Is Used, 243 – 276, Springer Verlag, 1992.
- [88] W. Gao, *Electrical Doping of Organic Molecular Semiconductors*, Dissertation, Princeton University (2004).
- [89] P. A. Flournoy, R. W. McClure und G. Wyntjes, *White-Light Interferometric Thickness Gauge*, Appl. Opt. 11 (1972), 1907 – 1915.
- [90] B. Speiser, *Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie*, Chem. Unserer Zeit 15 (1981), 62 – 67.
- [91] J. Heinze, *Cyclovoltammetrie – die "Spektroskopie" des Elektrochemikers*, Angew. Chem. 96 (1984), 823 – 840.
- [92] B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov und M. E. Thompson, *Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors*, Org. Electron. 6 (2005), 11 – 20.
- [93] N. Beck, N. Wyrsh, C. Hof und A. Shah, *Mobility lifetime product - A tool for correlating a-Si:H film properties and solar cell performances*, J. Appl. Phys. 79 (1996), 9361 – 9368.
- [94] D. Ritter, E. Zeldov und K. Weiser, *Steady-state photocarrier grating technique for diffusion length measurement in photoconductive insulators*, Appl. Phys. Lett. 49 (1986), 791 – 793.
- [95] D. Ritter, K. Weiser und E. Zeldov, *Steady-state photocarrier grating technique for diffusion-length measurement in semiconductors: Theory and experimental results for amorphous silicon and semi-insulating GaAs*, J. Appl. Phys. 62 (1987), 4563 – 4570.
- [96] R. Brüggemann, *Steady-state photocarrier grating technique for the minority-carrier characterisation of thin-film semiconductors*, J. Phys.: Conf. Ser. 253 (2010), 012081.
- [97] L. Kronik und Y. Shapira, *Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications*, Surf. Sci. Rep. 37 (1999), 1 – 206.
- [98] F. J. Himpsel, G. Hollinger und R. A. Pollak, *Determination of the Fermi-level pinning position at Si(111) surfaces*, Phys. Rev. B 28 (1983), 7014 – 7018.
- [99] T. C. Chiang und F. J. Himpsel, *Landolt-Börnstein Volume 23 a - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series - Group III: Crystal and Solid State Physics - Electronic Structure of Solids: Photoemission Spectra and Related Data*, Kapitel 2.1.3: Silicon, 15 – 20, Springer Verlag, 1989.
- [100] L. Ley, J. Ristein, J. Schafer und S. Miyazaki, *Near-surface dopant passivation after wet-chemical preparation*, J. Vac. Sci. Technol. B 14 (1996), 3008 – 3012.
- [101] M. Burrows, R. Opila, K. Demirkan, M. Lu, U. Das, S. Bowden und R. Birkmire, *Evaluation of HF treated amorphous silicon for photoemission determined electronic levels*, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Mailand, 2007.
- [102] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff und G. Hollinger, *Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface*, Phys. Rev. B 38 (1988), 6084 – 6096.
- [103] F. R. McFeely, E. Cartier, J. A. Yarmoff und S. A. Joyce, *Low-energy-electron escape lengths in SiO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. B 42 (1990), 5191 – 5200.
- [104] J. Yarmoff, S. Joyce, E. Cartier und F. McFeely, *Electron attenuation lengths at SiO<sub>2</sub>/Si interfaces*, J. Electron Spectrosc. 52 (1990), 221 – 227.
- [105] N. Tomita und S. Adachi, *Characterization of Si(111) Surfaces Treated in NH<sub>4</sub>F and NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> Solutions*, J. Electrochem. Soc. 149 (2002), G245 – G250.
- [106] H. Fujiwara, M. Kondo und A. Matsuda, *Interface-layer formation in microcrystalline Si:H growth on ZnO substrates studied*

- by real-time spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 93 (2003), 2400 – 2409.
- [107] M. Lublow, T. Stempel, K. Skorupska, A. G. Munoz, M. Kanis und H. J. Lewerenz, *Morphological and chemical optimization of ex situ NH<sub>4</sub>F (40%) conditioned Si(111)-(1 × 1):H*, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), 062112.
- [108] J. Scofield, *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*, *J. Electron Spectrosc.* 8 (1976), 129 – 137.
- [109] K. Hricovini, R. Günther, P. Thiry, A. Taleb-Ibrahimi, G. Indlekofer, J. E. Bonnet, P. Dumas, Y. Petroff, X. Blase, X. Zhu, S. G. Louie, Y. J. Chabal und P. A. Thiry, *Electronic structure and its dependence on local order for H/Si(111)-(1 × 1) surfaces*, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), 1992 – 1995.
- [110] C. Grupp und A. Taleb-Ibrahimi, *Core-level broadening mechanisms at silicon surfaces*, *J. Electron Spectrosc.* 101-103 (1999), 309 – 313.
- [111] C. J. Karlsson, F. Owman, E. Landemark, Y. C. Chao, P. Mårtensson und R. I. G. Uhrberg, *Si 2p Core-Level Spectroscopy of the Si(111)-(1 × 1):H and Si(111)-(1 × 1):D Surfaces: Vibrational Effects and Phonon Broadening*, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), 4145 – 4148.
- [112] Y. He, S. Bouzidi, B. Y. Han, L. M. Yu, P. A. Thiry, R. Caudano und J. M. Debever, *Intrinsic valence and conduction bands of Si(111)-1 × 1*, *Phys. Rev. B* 54 (1996), 17654 – 17660.
- [113] V. D. Renzi, R. Biagi und U. del Pennino, *Study of the transition from the ideal Si(111)-H(1 × 1) surface to the (7 × 7) reconstruction by HREELS, UPS and LEED*, *Surf. Sci.* 497 (2002), 247 – 253.
- [114] J. Simon, S. Frigo, J. Taylor und R. Rosenberg, *Adsorption of saturated hydrocarbons on the Si(111)-7 × 7 surface studied by photoelectron and photon stimulated desorption spectroscopies*, *Surf. Sci.* 346 (1996), 21 – 30.
- [115] W. Schmidt und E. Krautz, *Feldionenmikroskopische Untersuchungen der Wechselwirkungen von Methan mit Wolfram*, *Surf. Sci.* 32 (1972), 349 – 364.
- [116] A. H. Nielsen und H. H. Nielsen, *The Infrared Absorption Bands of Methane*, *Phys. Rev.* 48 (1935), 864 – 867.
- [117] E. Koch und M. Skibowski, *Optical absorption of gaseous methane, ethane, propane and butane and reflection of solid methane and ethane in the vacuum ultraviolet*, *Chem. Phys. Lett.* 9 (1971), 429 – 432.
- [118] Y. Baskin und L. Meyer, *Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures*, *Phys. Rev.* 100 (1955), 544.
- [119] J. M. Phillips, *Methane adsorbed on graphite. III. The bilayer and trilayer*, *Phys. Rev. B* 34 (1986), 2823 – 2833.
- [120] M. H. Chowdhury, M. A. Mannan und S. A. Mahmood, *High-k Dielectrics for Submicron MOSFET*, *IJETSE* 2 (2010), 1 – 12.
- [121] T. Bork, W. McMahon, J. Olson und T. Hannappel, *Surface science studies including low-temperature RDS on MOCVD-prepared, As-terminated Si(100) surfaces*, *J. Cryst. Growth* 298 (2007), 54 – 58.
- [122] A. M. Brockhoff, W. F. van der Weg und F. H. P. M. Habraken, *The effects of hot-wire atomic hydrogen on amorphous silicon*, *J. Appl. Phys.* 89 (2001), 2993 – 3000.
- [123] A. Decker, S.-L. Suraru, O. Rubio-Pons, E. Mankel, M. Bockstedte, M. Thoss, F. Würthner, T. Mayer und W. Jaegermann, *Toward Functional Inorganic/Organic Hybrids: Phenoxy-allyl-PTCDI Synthesis, Experimentally and Theoretically Determined Properties of the Isolated Molecule, Layer Characteristics, and the Interface Formation of Phenoxy-allyl-PTCDI on Si(111):H Determined by SXPS and DFT*, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011), 21139 – 21150.
- [124] H. Graaf, T. Unold, C. Mattheus und D. Schlettwein, *Self-organization of crystalline domains in originally amorphous perylene diimide films*, *J. Phys. D Appl. Phys.* 41 (2008), 105112.
- [125] R. Anderson, *Experiments on Ge-GaAs heterojunctions*, *Solid State Electron.* 5 (1962), 341 – 351.
- [126] H. Graaf, F. Friedriszik, C. Wagner und C. von Borczyskowski, *Optical Spectroscopy of Trap States in Amorphous Perylene Derivative Films*, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011), 8150 – 8154.

- [127] J. M. Buriak, *Organometallic chemistry on silicon surfaces: formation of functional monolayers bound through Si-C bonds*, Chem. Commun. 12 (1999), 1051 – 1060.
- [128] G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner und R. A. Wolkow, *Self-directed growth of molecular nanostructures on silicon*, Nature 406 (2000), 48 – 51.
- [129] A. Schmidt, L.-K. Chau, V. S. Valencia und N. R. Armstrong, *Periodic Multilayers of Perylene-3,4:9,10-Tetracarboxylic Dianhydride and Chloroindium Phthalocyanine: Limitations to Long-Term Stability*, Chem. Mater. 7 (1995), 657 – 662.
- [130] A. Schöll, Y. Zou, M. Jung, T. Schmidt, R. Fink und E. Umbach, *Line shapes and satellites in high-resolution x-ray photoelectron spectra of large pi-conjugated organic molecules*, J. Chem. Phys. 121 (2004), 10260 – 10267.
- [131] D. R. T. Zahn, G. N. Gavrilu und G. Salvan, *Electronic and Vibrational Spectroscopies Applied to Organic/Inorganic Interfaces*, Chem. Rev. 107 (2007), 1161 – 1232.
- [132] L. N. Serkovic Loli, H. Hamoudi, J. E. Gayone, M. L. Martiarena, E. A. Sanchez, O. Grizzi, L. Pasquali, S. Nannarone, B. P. Doyle, C. Dablemont und V. A. Esaulov, *Growth of N,N'-Bis(1-ethylpropyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimide Films on Ag (111)*, J. Phys. Chem. C 113 (2009), 17866 – 17875.
- [133] C. Hein, E. Mankel, T. Mayer und W. Jaegermann, *Engineering the electronic structure of the CuPc/BPE-PTCDI interface by WO<sub>3</sub> doping of CuPc*, Phys. Status Solidi A 206 (2009), 2757 – 2762.
- [134] M. L. M. Rocco, M. Haeming, D. R. Batchelor, R. Fink, A. Schöll und E. Umbach, *Electronic relaxation effects in condensed polycenes: A high-resolution photoemission study*, J. Chem. Phys. 129 (2008), 074702.
- [135] U. Weiler, K. Schwanitz, C. Kelting, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Mayer und W. Jaegermann, *Phthalocyanines incorporated into hot wire-CVD grown silicon*, Thin Solid Films 511 - 512 (2006), 172 – 176.
- [136] J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta und C. E. D. Chidsey, *Alkyl-terminated Si(111) surfaces: A high-resolution, core level photoelectron spectroscopy study*, J. Appl. Phys. 85 (1999), 213 – 221.
- [137] C. Ossadnik, S. Veprek und I. Gregora, *Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon*, Thin Solid Films 337 (1999), 148 – 151.
- [138] P. Torres, J. Meier, R. Flückiger, U. Kroll, J. A. A. Selvan, H. Keppner, A. Shah, S. D. Littelwood, I. E. Kelly und P. Gianoules, *Device grade microcrystalline silicon owing to reduced oxygen contamination*, Appl. Phys. Lett. 69 (1996), 1373 – 1375.
- [139] N. Souffi, G. Bauer und R. Brüggemann, *Study of metastabilities in microcrystalline silicon films by photoconductivity techniques*, Thin Solid Films 501 (2006), 129 – 132.
- [140] R. Brüggemann, R. Badran und S. Xiong, *Relation between the dark and photoelectronic properties of microcrystalline silicon*, J. Optoelectron. Adv. M. 9 (2007), 348 – 351.
- [141] M. A. Tamor und W. C. Vassell, *Raman "fingerprinting" of amorphous carbon films*, J. Appl. Phys. 76 (1994), 3823 – 3830.
- [142] T. Mayer, R. Hunger, A. Klein und W. Jaegermann, *Engineering the line up of electronic energy levels at inorganic-organic semiconductor interfaces by variation of surface termination and by substitution*, Phys. Status Solidi B 245 (2008), 1838 – 1848.
- [143] L. Gaffo, V. Zucolotto, M. R. Cordeiro, W. C. Moreira, O. N. O. Jr., F. Cerdeira und M. J. Brasil, *Structural aspects of Langmuir-Blodgett and cast films of zinc phthalocyanine and zinc hexadecafluorophthalocyanine*, Thin Solid Films 515 (2007), 7307 – 7312.
- [144] A. Niemegeers und M. Burgelman, *Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells*, J. Appl. Phys. 81 (1997), 2881 – 2886.
- [145] M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degraeve und P. Nollet, *Analysis of CdTe solar cells in relation to materials issues*, Thin Solid Films 480-481 (2005), 392 – 398.
- [146] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel und V. Dyakonov, *S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices*, Phys. Rev. B 82 (2010), 115306.

- 
- [147] H. Liu und M. Xu, *The Staebler-Wronski effect in microcrystalline silicon films*, Solid State Commun. 58 (1986), 601 – 603.
- [148] M. H. Tanielian, N. B. Goodman und H. Fritzsche, *Photo-creation of Defects in Plasma-deposited a-Si:H*, J. Phys. Colloques 42 (1981), C4-375 – C4-378.
- [149] M. N. Ruberto und A. Rothwarf, *Time-dependent open-circuit voltage in CuInSe<sub>2</sub>/CdS solar cells: Theory and experiment*, J. Appl. Phys. 61 (1987), 4662 – 4669.
- [150] P. Lechner, R. Geyer, H. Schade, B. Rech und J. Müller, *Detailed accounting for quantum efficiency and optical losses in a-Si:H based solar cells*, Proceedings IEEE Photovoltaic (PV) Specialists Conference, Bd. 28, 861 – 864, 2000.
- [151] K. Heidler, *Solarzellen - Physikalische Grundlagen und Anwendungen in der Photovoltaik*, Kapitel Photovoltaische Messtechnik, 184 – 218, Vieweg Verlag, 1993.
- [152] J. Schmidt und A. Cuevas, *Electronic properties of light-induced recombination centers in boron-doped Czochralski silicon*, J. Appl. Phys. 86 (1999), 3175 – 3180.
- [153] J. I. Pankove und J. E. Berkeyheiser, *Light-induced radiative recombination centers in hydrogenated amorphous silicon*, Appl. Phys. Lett. 37 (1980), 705 – 706.
- [154] M. Motzko, *Aluminiumdotiertes Zinkoxid als Frontkontaktmaterial für Cadmiumtellurid-Dünnschichtsolarzellen*, Diplomarbeit, TU Darmstadt (2011).
- [155] B. Rezek, J. Stuchlik, A. Fejfar und J. Kocka, *Local characterization of electronic transport in microcrystalline silicon thin films with submicron resolution*, Appl. Phys. Lett. 74 (1999), 1475 – 1477.
- [156] X. W. Sun und H. S. Kwok, *Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition*, J. Appl. Phys. 86 (1999), 408 – 411.
- [157] M. Grätzel, *Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells*, Inorganic Chemistry 44 (2005), 6841 – 6851.

---

# Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

---

## Veröffentlichungen

A. Decker, S.-L. Suraru, O. Rubio-Pons, E. Mankel, M. Bockstedte, M. Thoss, F. Würthner, T. Mayer und W. Jaegermann, *Toward Functional Inorganic/Organic Hybrids: Phenoxy-allyl-PTCDI Synthesis, Experimentally and Theoretically Determined Properties of the Isolated Molecule, Layer Characteristics, and the Interface Formation of Phenoxy-allyl-PTCDI on Si(111):H Determined by SXPS and DFT*, J. Phys. Chem. C 115 (2011), 21139 – 21150.

A. Decker, T. Mayer und W. Jaegermann, *PA-PTCDI for use in  $\mu\text{c-Si:H}$  solar cells: basic chemical and morphological effects*, akzeptiert bei Energy Procedia.

---

## Konferenzbeiträge

### DPG-Frühjahrstagung 2009, Dresden

A. Decker, U. Weiler, M. Monnoyer, T. Mayer und W. Jaegermann, *Silicon organic dye composites for photovoltaic applications*

### DPG-Frühjahrstagung 2010, Regensburg

A. Decker, T. Mayer, W. Jaegermann, S. Suraru und F. Würthner, *Photoemission spectroscopy investigations of silicon organic dye interfaces for photovoltaic applications*

S. Burdorf, M. Meessen, R. Brüggemann, A. Decker, T. Mayer, W. Jaegermann und G.H. Bauer, *Limits for the efficiency improvement of hybrid dye-microcrystalline silicon solar cells*

### EMRS Spring Meeting 2011, Nizza

A. Decker, S. Suraru, S. Burdorf, K. Lakus-Wollny, G. H. Bauer, F. Würthner, T. Mayer und W. Jaegermann, *Sensitization of thin film silicon solar cells with small organic molecules: Interface experiments and hybrid structures of  $\mu\text{c-Si:H}$  and PA-PTCDI*

S. Burdorf, A. Decker, T. Mayer, W. Jaegermann und G.H. Bauer, *Determination of Urbach energy and quasi-Fermi level splitting of microcrystalline silicon and hybrid dye-microcrystalline silicon layers by photoluminescence*



---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Name            Andreas Decker  
geboren        29.10.1983 in Vechta

## Schule

---

1989 - 1993    Alexanderschule, Vechta  
1993 - 1995    Ludgerusschule, Vechta  
1995 - 2002    Gymnasium Antonianum, Vechta  
1999 - 2000    Auslandsschuljahr, Hunting Hills High School, Red Deer, Kanada

## Zivildienst

---

2002 - 2003    Alten- und Pflegeheim St. Hedwig-Stift Vechta

## Hochschul-Ausbildung

---

2003 - 2008    Studium der Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
2006            Auslandssemester, Lunds Universitet, Schweden  
2007 - 2008    Diplomarbeit am Otto-Schott-Forschungszentrum, Mainz  
                  *Charakterisierung von Dünnschichtsolarzellen aus amorphem Silizium*  
2008 - 2012    Promotion in Materialwissenschaften, Technische Universität Darmstadt  
                  Doktorarbeit am Fachgebiet Oberflächenforschung  
                  *Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium für photovoltaische Anwendungen*

---

# Danksagung

Allen, die mich während dieser Arbeit begleitet und zu ihrem Gelingen beigetragen haben, möchte ich hier meinen Dank aussprechen. Besonders hervorheben möchte ich dabei:

**Prof. Dr. Wolfram Jaegermann** für die Möglichkeit, diese Arbeit im Fachgebiet Oberflächenforschung anfertigen zu können, und für die Unterstützung bei der Bearbeitung des spannenden Themas.

**Prof. Dr.-Ing. Heinz von Seggern** für die Übernahme des Zweitgutachtens.

**Dr. Thomas Mayer** für die Betreuung und die vielen Diskussionen, durch die ich eine Menge gelernt habe.

**Kerstin Lakus-Wollny** für die Herstellung vieler „Schichtsche“. Mit Alberich wurde es nie langweilig.

**Eric Mankel** für die Einführung in die PES, die Fahrten zu BESSY und die Hilfe bei vielen Messungen. Die stete Bereitschaft, Können und Wissen zu teilen, haben mir sehr geholfen.

Die Projektpartner für die gute Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen. Insbesondere

- **Sabin-Lucian Suraru** von der Universität Würzburg für die Synthese der Perylene, deren Charakterisierung in Lösung und die Erläuterung der Ergebnisse für Nicht-Chemiker.
- **Sven Burdorf** von der Universität Oldenburg für die UV/Vis/NIR-,  $\mu\tau$ - und Photolumineszenz-Messungen sowie die vielen Diskussionen dazu und darüber hinaus.
- **Oscar Rubio-Pons** von der Universität Erlangen-Nürnberg für die DFT-Rechnungen.
- **Thomas Dittrich** vom Helmholtz-Zentrum Berlin für die Oberflächenphotospannungs-Messung.

Diejenigen, die mir im Labor mit ihrer Expertise zur Seite gestanden haben. Insbesondere

- **Michael Lublow** dafür, dass er mir die Präparation der Si(111):H-Oberfläche beigebracht hat.
- **Sebastian Siol** für das gemeinsame Aufbauen und Optimieren des QE-Messplatzes.
- **Judith Simon** für die Hilfe bei der Herstellung und Charakterisierung vieler Bauteile.
- **Emanuel Ionescu** für die Einführung in die Raman-Spektroskopie.
- **Eduard Feldmeier** für die Hilfe bei den Weißlichtinterferometrie-Aufnahmen.
- **Wolfram Calvet** für die Hilfe bei den LEED-Aufnahmen.
- **Julia Maibach** für die Messung der Inversen Photoemissions-Spektren.
- **Bastian Siepchen, Stefan Schmid** und **Johannes Türck** für die Beantwortung von Fragen rund um AFM und PES.

**Marga Lang** für die Organisation im Hintergrund.

**André Wachau** für die Gesellschaft im Labor und die Diskussionen über die Wissenschaft hinaus.

**René Hock** für die gute Zeit im Büro und die Gespräche jenseits der Arbeit.

Meine Eltern **Monika** und **Stefan** und meine Geschwister **Susanne** und **Matthias**, auf die in jeglicher Hinsicht immer Verlass war und ist.

**Anna.** Tack så jättemycket!